Beiträge

zur

Kenntnis reiner Honigsorten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Facultät

der

Friedrich Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Woldemar Mader
aus Markt-Redwitz.

München 1890.
Druck von R. Oldenbourg.

Beiträge

zur

Kenntnis reiner Honigsorten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Facultät

der

Friedrich Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Woldemar Mader
aus Markt-Redwitz.

München 1890.
Druck von R. Oldenbourg.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0027

Die Verfälschungen des Honigs, dieses ältesten Versüssungsmittels, stammen hauptsächlich aus der Zeit, in welcher man im Stande war, genügend reinen Stärkezucker und Stärkesyrup herzustellen und der Rohrzucker durch den billigeren Rübenzucker verdrängt wurde. Obwohl nun in neuerer Zeit in Folge allgemeiner Einführung einer rationelleren Bienenzucht die Honigproduction sich bedeutend vermehrt hat, so ist der Preisunterschied zwischen Honig und seinen Verfälschungsmitteln immer noch gross genug, um Zusätze von solchen als lohnend erscheinen zu lassen. Wenn nun auch die Chemie keine directen quantitativen Trennungsmethoden der verschiedenen Zuckerarten zur Verfügung hat, so gewährten die bisher bekannten indirecten genügend Anhaltspunkte zur annähernden Schätzung der stattgefundenen Zusätze so lange, als den verfälschten Honigen solche als rein betrachtete gegenüber standen, von denen man annahm, dass sie im Wesentlichen ausser Invertzucker nur wenige andere, hier nicht in Betracht kommende Stoffe enthalten.

Die Literatur hat nun schon öfter darauf hingewiesen, dass in unzweifelhaft reinen Honigen auch ein dextrinartiger Körper enthalten sei, vorzugsweise in gewissen Sorten, und es würde daher die Anwesenheit dieser Substanz in Folge ihrer Aehnlichkeit mit den Dextrinen der Stärkesyrupe, welche gerade für die

Beurtheilung einer derartigen Verfälschung sehr wesentlich sind, besonders dann, wenn sie in grösserer Menge vorhanden ist, leicht Veranlassung geben, einen an und für sich reinen Honig als verfälscht betrachten zu lassen. Es erschien daher angezeigt, zu untersuchen, wie weit dieser fragliche dextrinartige, den polarisirten Lichtstrahl rechts drehende Körper in den Honigsorten verbreitet sei oder ob etwa gewisse Sorten ihn vorzugsweise besitzen, und veranlasste mich mein hochverehrter Lehrer, Herr Hofrath Dr. Hilger, eine Reihe von Honigen verschiedenster Abstammung und aus verschiedenen Gegenden daraufhin zu prüfen.

Die früheren Arbeiten auf dem Gebiete der Honiguntersuchung sind in erster Linie auf die Feststellung der den Honig zusammensetzenden Bestandtheile gerichtet, wobei ein dextrinartiger Körper wohl öfters erwähnt, aber bei der geringen Menge, in der er auftritt, nicht weiter verfolgt wird. Bezüglich der Beurtheilung von Verfälschungen gehen aber öfters die Ansichten weit aus einander, so dass es schwer wird, zu glauben, es sei die Verschiedenheit der untersuchten Honige allein daran schuld, und gerade die umfassendste Arbeit beruht, wie später gezeigt wird, auf einer nur theilweise richtigen Voraussetzung. So hat z. B. Hoddart [1]) eine eingehendere Arbeit über die Zusammensetzung und Entstehung des Honigs geliefert, worin er auf den Nektar der Blüthen zurückgeht und diesen als eine Lösung von Rohrzucker nebst einer, der löslichen Stärke ähnlichen Substanz bezeichnet. Der Rohrzucker wird durch die Ameisensäure des Bienenhonigmagens invertirt, wird dadurch dickflüssiger und nimmt später unter Ausscheidung von Dextrose krümliche Consistenz an. Sodann fügt er noch Bemerkungen über das specifische Gewicht des Honigs und über die von den Bienen vorzugsweise besuchten Pflanzenarten bei, ohne sich mit den Verfälschungen und deren Nachweis zu befassen.

A. v. Planta-Reichenau [2]) hat nach einer längeren Reihe von Jahren die Honigfrage wieder aufgegriffen, nachdem er

1) Wiggers und Husemann, Jahresberichte 1868.
2) Pharm. Centralhalle. 1880, S. 202.

früher schon im Verein mit Erlenmeyer [1]) die Anwesenheit eines den Rohrzucker invertirenden Fermentes im Bienenkörper (mit Ausschluss des ameisensäurehaltigen Theiles) nachgewiesen, und führt als Bestandtheile des Honigs ausser Zucker und Wasser noch Eiweisskörper, sowohl peptonartige, wie coagulirbare, dann Wachs, Fett, Lecithin, Bienenspeichel, Säuren, Salze und ätherische Oele auf. Der Aschenbestimmung, sowie der des specifischen Gewichtes spricht er aber eine Bedeutung bei der Honigbeurtheilung ab, da der Aschengehalt zu schwankend, letzteres aber zu wenig verschieden sei von dem der Fälschungsmittel; dagegen findet er, dass reiner Honig im Gegensatz zu verfälschtem sich mit Alkohol nur wenig trübe, sowie dass bei anwesendem Stärkesyrup die Differenz der gefundenen Zuckermengen vor und nach der Inversion eine viel grössere sei, als bei reinem Honig. Im Anschluss hieran fügt Geissler bei, dass letztere Prüfung nur einen relativen Werth besitze, da viele Stärkezuckersorten nur wenig Dextrin enthalten und daher leicht übersehen werden könnten; zugleich ist zu beachten, dass bei der Behandlung einer Invertzuckerlösung behufs Invertirung der darin enthaltenen Dextrine ein mehr oder weniger grosser Theil der Lävulose zerstört wird, so dass dadurch eine Compensation des in derselben Zeit gebildeten Traubenzuckers herbeigeführt werden muss und kein richtiges Resultat zu erlangen ist.

Dass aber auch Honige existiren, welche mit Alkohol Niederschläge liefern, ohne gefälscht zu sein, zeigte einige Jahre später Haenle [2]) an sogenannten Tannenhonigen, d. h. Honigen, welche von Bienen auf Tannen, die in manchen Jahren zuckerartige Ausschwitzungen auf den Nadeln besitzen, gesammelt wurden. Diese Angabe wurde von Amthor [3]) bestätigt, von Lenz [3]) aber insofern anders gedeutet, als er annimmt, dass die Eigenthümlichkeit dieser Honige durch eine Beimengung von Honigthau hervorgerufen wird, den die Bienen in feuchten und daher schlechten Flugjahren als Nothbehelf eintragen. Derselben

1) Sitzungsberichte der kgl. bayr. Akademie 204.
2) Wiggers und Husemann, Jahresberichte 1883—1884, S. 590.
3) Desgl. S. 588.

Ansicht neigt sich auch M. Barth[1]) zu, da die von ihm untersuchten, zum Theil ebenfalls die Eigenschaften der Tannenhonige besitzenden Sorten kaum auf Coniferen gesammelt sein konnten. Hier sei auch bemerkt, dass als Honigthau keineswegs nur der eigentliche, durch das Mycel von Claviceps purpurea in den Blüthen der Gramineen erzeugte und von Insekten gerne aufgesuchte Honigthau betrachtet wird, sondern, wie es scheint, alle zuckerartigen Absonderungen auf Pflanzenblättern, ohne Rücksicht auf ihre Entstehung durch Pilze, Blattläuse oder sonstwie. Auch gehen die Ansichten der Bienenzüchter über das Einsammeln dieses Honigthau's sehr aus einander, denn während die einen obige Ansicht theilen und derartige Honige schon bezüglich ihres Aussehens und ihrer Haltbarkeit von anderen als verschieden bezeichnen, bestreiten andere ein derartiges Einsammeln zum mindesten in guten Honigjahren und führen als Beweis hiefür an, dass an gewissen Oertlichkeiten die honigthaubedeckten Blätter zugleich viel Russ festhalten und müsste sich derselbe in der Farbe des Honigs bemerkbar machen, was allerdings trotz der stark rechtsdrehenden Eigenschaft einiger hier in Betracht kommenden Honige nicht der Fall ist.

Des Weiteren constatirte Haenle (l. c.) für solche Honige in 33,3% iger Lösung, d. h. zehn Gewichtstheile Honig auf zwanzig Gewichtstheile Wasser, und im 200 mm-Rohr polarisirt eine Rechtsdrehung von + 40° V (= ca. + 13° Wild), Amthor in 5% iger Lösung bis + 1,90° Wild, während in der Asche nur Spuren von Chlor und Schwefelsäure nachzuweisen waren und mithin eine Verfälschung unwahrscheinlich scheint, während die Zusammensetzung zweier Honige, deren Analyse C. Amthor und Stern[2]) erst in jüngster Zeit veröffentlicht haben und die von ihnen als Naturhonige bezeichnet werden, mindestens sehr merkwürdig erscheint, indem dieselben in 10% iger Lösung nicht weniger als + 10,70° Laurent (= Wild) und 0,63—0,77% Asche aufweisen.

---

1) Pharm. Centralhalle. 1885, S. 87.
2) Zeitschrift für angewandte Chemie. 1889, Heft 20, S. 575.

Diesem rechtsdrehenden Bestandtheil trat Amthor [1]) bereits im Laufe seiner früheren Untersuchungen näher, er fällte ihn mit Alkohol und bestimmte seinen Drehungswinkel für 1,1397% Lösung im 200 mm-Rohr zu + 2,39°, was für diese Concentration einem specifischen Drehungswinkel $(\alpha)_D = 104{,}5°$ entsprechen würde. Klinger [1]) dagegen glaubt, dass alle Naturhonige Fällungen geben, deren Lösungen aber optisch inactiv seien, eine Behauptung, die ausser der vorangegangenen auch der Ambühl's [1]) diametral gegenüber steht, welch letzterer eben diese Ausscheidung zur Erkennung von Verfälschungen empfiehlt und sich dadurch zugleich in Widerspruch mit Amthor setzt. Dieser Widerstreit der Meinungen ist jedoch einigermaassen erklärlich, wenn man bedenkt, dass an diesem Niederschlag bald Dextrine, bald Eiweisskörper, je nach den angewandten Bedingungen betheiligt sein können. Eine andere Handhabe für die Beurtheilung bietet die Polarisation der Honiglösung, welche Methode Lenz (l. c.) bearbeitet und empfohlen hat und auf die auch Elsner [2]) hinweist. Ersterer besonders betont, dass zwischen specifischem Gewicht und Polarisation insofern ein Zusammenhang bestünde, als Honige mit weniger als 1,11 specifischem Gewicht der 33 procentigen Lösung auch geringere Linksdrehung besitzen als normale, so dass solche mit weniger als — 6,50° bei obiger Concentration und 200 mm Rohrlänge als verfälscht zu betrachten seien.

Zu ähnlichem Schlusse gelangt Elsner, jedoch mit dem Unterschied, dass er 10% ige Lösungen für optisch inactiv erklärt, dagegen eine selbst geringe Rechtsdrehung für ein Zeichen stattgehabter Verfälschung ansieht. Beide glauben, dass auf Grund dieser Annahmen ein Erkennen betrügerischer Zusätze keine Schwierigkeiten biete. Allein hiemit unvereinbar blieben die Beobachtungen Haenle's und Amthor's, denen sich bald darauf Barth [3]) und Kaspar [4]) und nochmals Amthor [5]) zu-

1) Wiggers und Husemann, Jahresberichte 1885, S. 316.
2) Desgl. 1884.
3) Pharm. Centralhalle. 1885, S. 87.
4) Wiggers und Husemann, Jahresbericht 1887.
5) Desgl. 1887, S. 315.

gesellten, welchen unzweifelhaft echte Honige vorgelegen hatten mit zum Theil beträchtlicher Rechtsdrehung, so dass auch diese vorgeschlagenen Kennzeichen nicht als durchgehends zutreffend angesehen werden konnten.

Nun fand Sieben, nach Stahlschmidt's Vorgang (Boley's Handbuch), dass reine Honige bei der Vergärung einen optisch inactiven Gärrückstand liefern, und Klinger wie Lenz [1]) beobachteten dasselbe auch sogar bei ursprünglich rechtsdrehenden Honigen; umgekehrt bewies Barth (l. c.), dass selbst sehr stark linksdrehende, also selbstverständlich ganz normale Honige schwer vergärbare, dextrinartige Substanzen enthalten, die dem Gärrückstand eine oft nicht unbeträchtliche Rechtsdrehung verleihen. Diese Dextrine unterscheiden sich jedoch von denen des Stärkesyrups dadurch, dass sie mit Alkohol keine oder nur geringfügige Fällung geben. Da die von ihm mitgetheilten Versuche sich nur auf wenige, scheinbar nicht normale Honige erstreckten, so verlangte auch Kayser [2]) für reine Honige einen optisch inactiven Gärrückstand unter Hinweis auf die aus einem sehr umfangreichen Untersuchungsmaterial gewonnenen Resultate Sieben's [3]) und empfiehlt die von demselben ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden. Ausser der eben genannten, nach welcher bei 34 reinen Honigsorten durch Vergären der 12—16% igen Lösungen mittels Presshefe keine polarisirenden Gärrückstände erhalten wurden, brachte Sieben noch drei weitere in Vorschlag, von denen die eine auf der Inversion der gärungsunfähigen Bestandtheile bei Verfälschungen mit Stärkesyrup beruht, und wobei die Richtigkeit der in Folge der vorausgegangenen Untersuchungen constatirten Thatsache, dass normaler Honig keine derartigen Bestandtheile enthält, vorausgesetzt wird. Weniger in Betracht kommt die andere Methode, nach welcher die Lävulose mit Salzsäure zerstört, gleichzeitig aber aus vorhandenen Dextrinen Traubenzucker gebildet wird, der mit dem des Invertzuckers eine Menge gibt, welche die auf andere Weise, durch

1) Zeitschrift für anal. Chemie. 1885, S. 136.
2) Berichte über die 4. Vers. bayr. Vertr. etc. 1886.
3) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1884.

Titriren mit Sachsse'scher und Fehling'scher Lösung und Auflösen zweier Gleichungen mit zwei Unbekannten, gefundene übersteigt, oder wenn kein Stärkesyrup zugegen, mit letztgefundener Menge nahezu übereinstimmt. Da jedoch gerade bei Gegenwart von Stärkesyrup wegen Einwirkung verschiedener Stoffe die Combination der Sachsse'schen und Fehling'schen Zuckerbestimmung sehr schwankende Resultate liefert, so besitzt dieses Verfahren nach den eigenen Angaben Sieben's nur qualitativen Werth.

Die grösste Zuverlässigkeit scheint die vierte angegebene Methode zu bieten. Dieselbe gründet sich darauf, dass nach der Allihn'schen gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers, sodann nach Inversion und Bestimmung des Rohrzuckers das letztere Filtrat einer weiteren Inversion mit concentrirter Salzsäure unterzogen wird. Bei der weiteren Behandlung mit Fehling'scher Lösung würden aber nur dann wägbare Kupferoxydulmengen abgeschieden, wenn Verfälschungen von mehr als 5% Stärkesyrup vorliegen.

Wie weit diese Vorschläge Anspruch auf Zuverlässigkeit machen können, wird im Laufe vorliegender Arbeit gelegentlich berührt werden, doch sei hier betont, dass Sieben stets Verfälschungen mit dextrinhaltigem Stärkesyrup voraussetzte und gelegentlich hervorhebt, dass dextrinfreie Stärkesyrupe nicht existiren. Zusätze von Traubenzucker dagegen, besonders wenn derselbe wenig dextrinartige Körper enthält, würden hiebei leicht übersehen werden.

Auch Hager [1]) bringt einige Vorschriften zur Erkennung von Stärkezucker- und Rohrzuckerzusätzen, die aber übergangen werden können, da bei der allzu subjectiven Beurtheilung, welcher die Stärke von Niederschlägen und Färbungen ausgesetzt ist, dieselben selbst als Orientirungsproben nur fraglichen Werth haben.

Ueberblickt man die bisherigen Angaben und Honiguntersuchungen, so liegt es nahe, zu glauben, dass die Eigenschaft,

1) Pharm. Centralhalle. 1885, S. 327.

rechtsdrehende Gärrückstände zu liefern, vorzugsweise oder ausschliesslich solchen Honigen eigen sei, welche unter nicht ganz normalen Umständen von Bienen eingesammelt wurden, ob nun von reiferen oder von Honigthau führenden Pflanzen, bleibt unentschieden; anscheinend aber war das Jahr 1884, aus welchem die meisten Angaben über derartige Honige stammen, besonders reich an solchen. Denn auch die von Barth untersuchten Honige scheinen zum Theil nach seiner Vermuthung abnorme Bestandtheile enthalten zu haben, andererseits war die von ihm gewählte Methode der Gärung nicht gut geeignet, mit Sicherheit Schlüsse auf die allgemeine Verbreitung eines dextrinartigen Körpers im Honig ziehen zu lassen. Dann stehen seinen wenigen Untersuchungen die grosse Anzahl derer Sieben's gegenüber, bei denen man doch wohl annehmen musste, dass die übereinstimmenden negativen Resultate nicht Folge abnormer, sondern normaler Beschaffenheit der untersuchten Honige seien. Nun waren aber der kgl. Untersuchungsanstalt in Erlangen Honige zur Beurtheilung übergeben worden, welche, weder von aussergewöhnlicher Beschaffenheit noch Abstammung, nach den Angaben Sieben's vergohren stark rechtsdrehende, Fehling reducirende Gärrückstände lieferten, mithin als verfälscht hätten bezeichnet werden müssen, wenn nicht die gleichen Sorten auch in Waben eingeliefert worden wären. Da auch eine Fütterung der Bienen mit Stärkezucker, welche übrigens nach übereinstimmenden Angaben der Bienenzüchter als sehr schädlich bezeichnet wird, nicht angewandt worden war, und da schliesslich verschiedene Erlanger Honige dieselbe Eigenschaft besassen, und hier Coniferenhonig und Honigthau so gut wie ausgeschlossen war, so erschien es berechtigt, die allgemeine Gültigkeit der Angaben Sieben's in Zweifel zu ziehen. E. v. Raumer[1]), der über die Untersuchung mehrerer derartiger Honige berichtet, kommt demnach zum Schlusse, dass selbst die Anforderung an reine Honige, keinen stärker als + 1 ° polarisirenden Gärrückstand bei der von Sieben vorgeschriebenen Concentration zu liefern, noch eine Erweiterung erfahren müsse.

1) Zeitschrift für angew. Chemie. 1879, Heft 21.

Um der Frage, wie weit dieser rechtsdrehende Körper, in der Folge der Kürze halber und wegen seiner Aehnlichkeit mit einem aus käuflichem Traubenzucker von Schmitt[1]) isolirten Körper ebenfalls »Gallisin« genannt, in den verschiedensten Honigen Verbreitung besitze, näher treten zu können, war es nothwendig, aus den verschiedensten Theilen Deutschlands und auch aus dem Auslande Sorten von möglichst gut charakterisirter Abstammung zu erhalten. Bei dem Betriebe der modernen Bienenzucht, sowie der Eigenart der Biene, zu gewissen Jahreszeiten bestimmte Blüthen vorzugsweise oder ausschliesslich zu besuchen, worüber denn auch die Bienenzüchter in der Regel gut orientirt sind, fällt es nicht schwer, Honige zu erlangen, welche theilweise oder ganz dem Nektar nur einer Pflanzenart entstammen, so dass derartige Honige meistens den typischen Geruch in ausgeprägter Weise zeigen.

Soweit es möglich, wurden die Honige persönlich von Imkern bezogen, es sind dies die mit Nr. 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 15, 16, bezeichneten Sorten, mit Ausnahme von 1 Schleuderhonige; ausserdem wurden einige in Waben erhalten und theils mit, theils ohne Anwendung von Wärme ausgelassen. Die übrigen erhielt ich von befreundeter Seite oder durch gütige Vermittlung aus ganz zuverlässiger Hand und gestatte mir, an dieser Stelle den Herren, die mich hiebei unterstützten, besonders Hrn. Hofrath Dr. Hilger, ebenso auch Hrn. Senator Dr. Brunnengräber in Rostock und Hrn. Dr. Mutschler in Samaden (Engadin) meinen Dank auszusprechen.

Gärung.

Sofort der erste Honig, der zur Untersuchung gelangte, von Obergärtner Sajfferth in Erlangen persönlich in gedeckelten Waben bezogen und nach Vorschrift Sieben's vergoren, ergab einen stark rechtsdrehenden Gärrückstand und lieferte somit einen Beweis mehr, dass normale Honige den bis dahin aufgestellten Anforderungen nicht entsprechen.

Die erste Frage war nun, ob und welchen Einfluss die Gärung an und für sich auf die Drehung ausübe, sodann war der Zeit-

1) Berliner Berichte. XVII, S. 1000.

punkt festzustellen, bei welchem unter den günstigsten Bedingungen die Vergärung des vorhandenen Zuckers vollendet ist, denn die sonst sichere Aufschlüsse liefernde Polarisation wird in dem Fall täuschen, wenn die Linksdrehung der schwerer vergärbaren Lävulose durch die Rechtsdrehung allenfalls anwesenden »Gallisins« verdeckt wird. Nun würde wohl eine überschüssige Gärdauer Gewähr bieten, allein da möglicherweise das »Gallisin« selbst vergärbar ist, wenigstens scheint dies aus den Mittheilungen Barth's hervorzugehen, so würde auch dies keinen sicheren Aufschluss erzielen lassen. Es erschien daher gerathen, ausser vergleichenden Polarisationen Bestimmungen des gebildeten Alkohols und der Säure vorzunehmen, um womöglich dadurch auch Anhaltspunkte über unregelmässig verlaufene Gärungen zu gewinnen.

Des Weiteren ist durch die Versuche Sieben's und Anderer bekannt, dass die Menge der Hefe auf den Verlauf der Gärung von Einfluss ist, und kommt dies bei Honig wahrscheinlich schon deshalb in Betracht, weil die Funktion der einzelnen Hefezellen bei der Armuth des Honigs an Aschenbestandtheilen nur eine beschränkte sein kann, und schliesslich erschien es von vornherein nicht gleichgültig, welche Concentration für die zu vergärende Honiglösung gewählt wird, wenigstens dürfte aus den Resultaten der Versuche Barth's hervorgehen, dass die von ihm angewandte von 20 % und auch die Klinger's mit 15 % Honig einen raschen und glatten Verlauf des Processes erschwert.

Zu den ersten Gärversuchen wurde Bierhefe benutzt, in der Voraussetzung, dass sich Bier- und Presshefe gleichwerthig verhalten. Nachdem aber die so erhaltenen Gärrückstände so wenig den Anforderungen Sieben's entsprachen, erschien es angezeigt, die gegebene Vorschrift auch in diesem Punkte zu befolgen, und es gelangte zu den weiteren Gärungen Presshefe zur Verwendung, die jedoch anfänglich nicht stärkefrei zu erhalten war. Nun wäre es denkbar, dass die Stärke auch mit in den Gärprocess hineingezogen wird und das Resultat beeinflusst. So unwahrscheinlich jedoch dieses ist, schon deshalb, weil gerade bei den stark rechtsdrehenden Rückstände liefernden Ver-

suchen gut ausgewaschene, ganz stärkefreie Bierhefe benutzt wurde, so wurde überdies durch einige Versuche bewiesen, dass auch bei verlängerter Gärdauer, durch welche eine Invertirung begünstigt würde, doch keine vermehrte Rechtsdrehung zu erzielen war (Tab. I, No. 11, 12, 13, 21 und 24). Auch stärkefreie Presshefe, die sich jedoch immer noch stärkehaltig erwies, zeigte kein irgendwie abweichendes Verhalten, so dass, da demnach die Presshefe nichts vor der Bierhefe voraus zu haben schien, wohl aber die Bierhefe augenscheinlich glattere und raschere Vergärung, sowie direct polarisirbare Filtrate erzielen liess, von einer weiteren Verwendung ersterer vorderhand abgesehen wurde. Die zur Verwendung gelangende Bierhefe wurde stets zuerst in einem grossen Stehcylinder mit viel Wasser angerührt, dasselbe von der sich rasch setzenden Hefe abgegossen, und dies so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit ungefärbt blieb, so dass eine Verunreinigung mit Bierwürze ausgeschlossen war. Um aber sicher zu sein, dass nicht etwa die Hefe selbst Träger des »Gallisins« sei, wurde in einem Falle (Nr. 25) eine Lösung reinen, aus Alkohol umkrystallisirten Traubenzuckers mit Rohrzucker der Gärung unterworfen und zeigte zugleich das negative Resultat, dass reiner Zucker keinen rechtsdrehenden, unvergärbaren Bestandtheil liefert. Ferner wurde das zwei Tage über der Hefe gestandene Wasser, welches sich etwas bräunlich gefärbt hatte, eingedampft und der ziemlich concentrirte Rückstand nach der Entfärbung mittels Kohle polarisirt, jedoch ebenfalls ohne Resultat. Von der so gereinigten, mit Wasser bis zur Dickflüssigkeit verdünnten Hefe dienten 100 ccm, ungefähr 30,0 steifem Hefebrei und ebensoviel Presshefe entsprechend, zur Vergährung von 50,0 Honig, gelöst in 350 ccm Wasser. Die so gewählte Hefenmenge erscheint wohl etwas gross, bietet aber Sicherheit für einen raschen Verlauf des Gärprocesses.

Als Verschluss wurden bei jenen Versuchen, bei welchen eine Alkoholbestimmung vorzunehmen war, zwei mit Wasser beschickte Peligotröhren vorgelegt, welche den Verlauf der Kohlensäureentwicklung zu beobachten gestatteten und einem Verluste

von Alkohol vorbeugten. War die Kohlensäureentwicklung vorüber und die Gärung beendet, was sich auch dadurch bemerkbar machte, dass sich die Hefe fest am Boden des Gefässes abgelagert hatte, so wurde das vorgelegte Wasser zurückgegeben, filtrirt und auf das Zehnfache des angewandten Honigs ergänzt. Ein Theil hievon diente zur Destillation in der Weise, dass $^3/_5$ abdestillirt und im Destillat der Alkohol mittels Piknometer, die Säure mit $^1/_{10}$ Normalkali und Phenolphtaleïn ermittelt wurde. Da die Säurebestimmung im Destillate ohne vorangegangenes Erwärmen ausgeführt wurde, so ist ein Theil der so gefundenen Säuremenge auf Rechnung von Kohlensäure zu setzen. In gleicher Weise geschah die Säurebestimmung in einem Theil des auf ein bestimmtes Volum ergänzten Destillationsrückstandes und sind die so erhaltenen Werthe, da es sich nur um vergleichende Bestimmungen handelte, nicht auf Säure umgerechnet, sondern in ccm $^1/_{10}$ Kali ausgedrückt und, auf 100 Honig bezogen, in der Tabelle aufgeführt. Ein anderer Theil des Destillationsrückstandes diente entweder direct, oder nach Klärung mit 10 % Thonerdehydrat zur Polarisation. Letzteres, das sich nur durch sehr oft wiederholtes Auswaschen von den letzten Spuren des zur Fällung benutzten Ammoniaks befreien liess, gelangte als dünngelatinöse, mit Pigette abgemessene Flüssigkeit zur Verwendung. Die Polarisationen wurden anfänglich mit einem Wild'schen, später einem Laurent'schen Halbschattenapparat, stets mit Hilfe von Natriumlicht ausgeführt und beziehen sich alle Polarisationsangaben auf eine Rohrlänge von 200 mm, die Minuten sind in Centigrade umgerechnet.

Ein näheres Eingehen auf die Gärungsproducte war nicht beabsichtigt, doch konnte gelegentlich der Behandlung des Rückstandes mit Bleihydroxyd die Anwesenheit von Bernsteinsäure, erkennbar an ihrem Schmelzpunkt und der Reaktion mit Eisensalzen, dann einer nicht krystallisirenden Säure, wahrscheinlich Milchsäure, nachgewiesen werden, während die Säure des Destillates hauptsächlich aus Essigsäure, der Alkohol fast nur aus Aethylalkohol bestand. Eine kleine, gewürzhaft riechende Fraktion zeigte einen Siedepunkt von ca. 85—87 °, höher siedende Alkohole

fehlten aber fast gänzlich, nur Spuren von Furfurol waren durch Geruch und Anilinreaktion erkennbar.

Was nun die Folgerungen anbetrifft, welche aus den angestellten Gärversuchen gezogen werden können, so lässt sich sagen, dass die gefundenen Alkoholmengen zu schwankend sind, um, selbst unter Berücksichtigung der entstandenen Säure, sichere Aufschlüsse über den Verlauf und die Vollständigkeit der Gärung geben zu können. Die aus dem Alkohol berechnete Zuckermenge blieb meist um ungefähr 12 % gegenüber der nach der gewichtsanalytisch bestimmten zurück, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass das hiebei zu Grunde gelegte Verhältnis: 47 Alkohol gleich 100 Zucker, von Sieben durch Vergärung von Traubenzucker, nicht Invertzucker, erhalten wurde und dass, wie sich später zeigen wird, auch der gewichtsanalytisch gefundene Invertzucker eine etwas zu hohe Zahl besitzt. Einen genaueren Einblick ermöglicht die Polarisation, wobei ein Vergleich der hiemit erhaltenen Werthe ergibt, dass eine stärkere Concentration der zu vergärenden Honiglösungen als 12 %, entsprechend ungefähr 9 % Zucker, zur vollständigen Vergärung einer längeren Zeit bedürfen als 48 Stunden (Nr. 3 u. 5), dass dagegen bei dieser Zeitdauer und obiger Concentration eine Temperatur von 20 ° zu niedrig, dagegen 25—30 ° am günstigsten ist (Nr. 16 u. 17, 19 u. 20).

Um zu sehen, ob bei der verwendeten Hefe möglicherweise Uebergärungen die Resultate beeinflussten, waren einige Versuche mit Hefereinkultur, welche Herr Director Aubry in München zur Verfügung zu stellen die Güte hatte, nicht unterlassen worden. Da alle hiebei zur Verwendung gekommenen Gefässe durch längeres Erhitzen bei ca. 120 °, sowie des Wassers bei 100 ° hinreichend sterilisirt schienen, wurde die Gärzeit auf sechs Tage ausgedehnt. Indess lässt der vermehrte Säuregehalt der Destillate schliessen, dass trotzdem etwas Essigbildung eingetreten war, während die Rechtsdrehung sich vermindert hatte (Nr. 7, 10, 11, 14). Ein unter denselben Bedingungen angestellter Versuch mit Presshefe dagegen ergab einen nicht drehenden Rückstand.

In einigen Fällen wurde ein Zusatz von 20 ccm einer Nährsalzlösung, bestehend aus 6,25 Dikaliumphosphat und

8,5 Magnesiumsulfat in 120 ccm Wasser, in der Voraussetzung gemacht, dass die Hefe in einer, an Nährsalzen weniger armen Zuckerlösung eine raschere Vergärung auch des »Gallisins« zu Stande bringe, jedoch ohne bemerkenswerthen Erfolg, wohl aber, wenn eine durch Abkochen von Hefe hergestellte Nährlösung verwendet wurde.

Da bei den weiteren Versuchen eine Alkoholbestimmung wegfallen konnte, so wurden dieselben unter Benutzung der bisher beobachteten günstigsten Gärungsbedingungen in der Weise ausgeführt, dass 12%ige Honiglösungen in mit Baumwolle verschlossenen Kolben nach Zusatz einer hinreichenden Menge Bierhefe (wie oben angegeben), bei einer Temperatur von 25—30°, welche mit Hilfe eines Wasserbades constant erhalten wurde, 48 Stunden der Gärung überlassen blieben. Als Bestätigung, dass die Gährung vollständig, diente eine nach weiteren 12 Stunden vorgenommene Polarisation, wobei mit wenigen Ausnahmen eine Verminderung der Rechtsdrehung stattgefunden hatte. Die zur Polarisation nöthigen Flüssigkeitsmengen wurden dem Gärkolben entnommen und mit 10% Thonerdehydrat geklärt, schliesslich das Volumen der Gesammtflüssigkeit bestimmt und, allerdings unter Vernachlässigung des durch die Hefe bedingten Fehlers hieraus der für eine 15%ige vergorene Honiglösung treffende Polarisationswerth, wie er in der Tabelle eingetragen ist, berechnet. Diese, sowie die 50%ige Concentration der nächsten Rubrik wurden gewählt, weil sie für den Zweck weiterer Benutzung in vorliegender Arbeit am geeignetsten waren, in Bezugnahme auf die Sieben'schen Anforderungen aber müssen die in Rubrik 18 aufgeführten Zahlen mit 0,8 multiplicirt werden, da dort zur Polarisation eine Concentration von 100 = 40 gewählt ist.

Die oben erwähnte Beobachtung der Drehungsverminderung bestätigt die früheren Angaben von Barth, Klinger und Lenz; doch ist es sehr fraglich, ob diese Zerstörung des »Gallisins« eine Folge der Vergärung sei, denn Versuche in reinen »Gallisin-Lösungen« sowohl mit Bierhefe, als auch Presshefe und nach Zusatz von Nährsalzlösung Gärung zu erzeugen, schlugen sämmtlich fehl. Bemerkenswerth aber ist, dass bei Anwendung von

Presshefe bei den Honiggärungen sich stets die Menge der nicht flüchtigen Säure vermehrt zeigte.

Sodann ergibt ein Vergleich der verschiedenen Versuche, dass Presshefe anscheinend intensiver auf diesen rechtsdrehenden Körper einwirkt, wie Bierhefe, eine Thatsache, die, anfangs ganz übersehen, erst später bei Anstellung specieller Versuche deutlicher hervortrat und die eine Erklärung für die übereinstimmend optisch inactiven Gärrückstände bei Sieben, sowie für die öfters widersprechenden Angaben der früheren Autoren liefern dürfte. Zur besseren Uebersicht seien hier die im Laufe der früheren Gärversuche gemachten Beobachtung über die Verminderung der Rechtsdrehung und die sich bei Anwendung der zwei Hefearten ergebenden Unterschiede zusammengestellt.

1. Gärrückstand von Nr. 1, auf 100 = 30 concentrirt, polarisirte + 4,82°, nach weiteren vier Tagen mit frischer Bierhefe: + 1,30°.

2. Gärrückstand von Nr. 8, 9, 10, mit frischer Presshefe versetzt,

Nr. 8 zeigte nach 48 Stdn. 0°, nach weiteren 24 Stdn. 0°
Nr. 9 zeigte nach 48 Stdn. + 0,66°, nach weiteren 24 Stdn. + 0,32°
Nr. 10 zeigte nach 48 Stdn. + 0,66°, nach weiteren 24 Stdn. 0°

3. Ohne erneuten Zusatz von Hefe war die Drehung von

Nr.	34	35	36	38	39	37	37a	37a
nach 48 Std.	+1°	+0,75°	+1°	+0,62°	+0,75°	+0,66°	+0,75°	+ 0,60° (nach 42 Stdn.)
nach 62 Std.	+0,75°	+0,66°	+0,91°	+0,25°	+0,40°	+0,72°	+0,42°	

37a bei Beginn der Gärung mit Hefeabkochung versetzt.

4. Die vier Honige wurden unter sonst gleichen Bedingungen mit Bierhefe und Presshefe vergoren:

Nr.	34 (H 8)		49 (H 23)		50 (H 24)		H 20	
	Bierhefe	Presshefe	Bierhefe	Presshefe	Bierhefe	Presshefe	Bierhefe	Presshefe
48 Std.	+ 1,16°	+ 0,70°	+ 0,90°	+ 0,16°	+ 0,82°	+ 0 31°	+ 0,90°	+ 0,50°
54 Std.	+ 0,91°	+ 0,45°	+ 0,92°	+ 0,25°	+ 0,78°	+ 0,40°	+ 0,75°	+ 0,32°
68 Std.	+ 0,90°	+ 0,36°		+ 0,25°		+ 0,31°		
92 Std.	+ 0,55°	+ 0,09°						

Bei 34 erfolgte nach 68 Stunden ein weiterer Hefezusatz, 49 und 50 waren während der ersten zwei Tage zeitweise einer Temperatur unter 25° ausgesetzt.

5. Die Gärrückstände von 36 und 54 wurden in der Concentration 100 = 50 einer erneuten Gärung mit Bierhefe unterzogen, um zu sehen, ob sich das Dextrin des Traubenzuckers, ebenso vermindere, wie das des Honigs.

Polarisat.	Nr. 36	Nr. 54
d. conc. G.-R.	+ 4,83°	+ 6,90° — 3,05° = + 3,95°
96 Std.	+ 3,45°	+ 6,16° — 2,18° = + 3,98°
120 Std.	+ 2,56°	+ 4,62° — 1,61° = + 3,01°

Werden bei Nr. 54 von der gefundenen Drehung die aus dem Honig stammenden Werthe abgezogen, so sprechen die so gefundenen Zahlen mindestens für eine viel schwierigere Vergärbarkeit der Traubenzuckerdextrine.

Diese Versuche zeigen zugleich mit wenigen Ausnahmen, bei denen übrigens stets Unregelmässigkeiten der Temperatur stattgehabt hatten, dass hier überall nach ca. 48 Stunden die Vergährung vollständig gewesen; im andern Falle hätte das Maximum der Rechtsdrehung wegen vorangegangener Compensation durch die Lävulose um ein Beträchtliches später eintreten müssen, da, wie aus Nr. 25 und 26 ersichtlich, bei Temperaturen unter 25°, also hier bei 20° die optische Inactivität und wie das Verhalten gegen Fehling zeigt, die vollständige Zerstörung der Lävulose erst nach drei bis vier Tagen eintritt.

Als hauptsächlichstes Resultat der angestellten, in Tabelle I und II aufgeführten Gärversuche dürfte der Beweis zu betrachten sein, dass in allen Honigen ein durch Gärung je nach den Umständen schneller oder langsamer zerstörbarer, rechtspolarisirender Körper vorhanden ist, der sich aber aus eben diesem Grunde und besonders bei geringen Mengen der Beobachtung leicht entzieht. Es ist jedoch nicht ersichtlich, ob gewisse Pflanzen-

nektare vorzugsweise an seinem Auftreten Theil haben oder ob er ein allgemein vorhandenes Zwischenproduct der Zuckerbildung darstellt. Dass Honigthau mit Ursache sein sollte, ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil im honigreichen Jahre 1889 die Bienen nicht auf diesen Nothbehelf angewiesen waren, ebenso ist ein Zurückführen auf Bierwürze unthunlich, da bei verschiedenen Sorten, wie 11—13, 20—25, welche zum Theil sehr viel dieses Körpers enthalten müssen, solche den Bienen kaum zu Gebote stand. Wenn nun gerade die Erlanger Honige stark rechtsdrehende Gärrückstände liefern, und hier allerdings Bierwürze reichlich zu haben wäre, so wird nach den Aussagen der Imker doch selten von den Bienen dieser Weg betreten. Wohl aber lässt sich vermuthen, dass zu gewissen Zeiten der botanische Garten fleissig ausgebeutet wird, und wäre es somit doch denkbar, dass gewisse Pflanzen vorzugsweise an dieser Eigenschaft des Honigs Theil haben.

Jedenfalls bleibt das von Sieben aufgestellte Kriterium für reinen Honig auch dann zweifelhaft, wenn zur Vergärung die auf den dextrinartigen Körper augenscheinlich intensiver einwirkende Presshefe genommen wird. Denn da die Presshefe nicht immer gleicher Abstammung ist und z. B. die von der Branntweinfabrikation herrührende anders wirken könnte, wie die von der Bierbereitung stammende, und der Untersuchende von vornherein nicht in der Lage ist, zu unterscheiden, welche Sorte er benutzt, so wird ihre Verwendung nur für den Fall, dass die Vergärung inactiven Rückstand geliefert hat, oder in einem andern, später zu berührenden Fall, einen Schluss auf Abwesenheit von Stärkesyrup ziehen lassen. Im andern Falle aber wird die Anwendung anderweitiger Untersuchungsmethoden unumgänglich sein.

Inversion des Gärrückstandes.

Da sich, wie bereits erwähnt, dieses zweite von Sieben angegebene Verfahren auf das erste stützt, so werden nach dem soeben Ausgeführten mit demselben unter Umständen ebenfalls falsche Resultate erhalten werden.

Mit Fehling'scher Lösung reagirten derartige polarisirende Rückstände stets, und war vorauszusehen, dass dies nach der Inversion in noch höherem Grade der Fall sein musste. Von den in dieser Richtung veranstalteten Versuchen seien zwei hier angeführt:

1. Der Gärrückstand von Honig Nr. 1, wahrscheinlich noch etwas Lävulose enthaltend, wurde bis zur Concentration 100 = 50 eingedampft und nochmals filtrirt; hiervon wurden

a) 20 ccm zu 100 ccm ergänzt,

b) 20 ccm mit 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,12) zwei Stunden bei 100° invertirt, mit gesättigter Sodalösung neutralisirt und zu 100 ccm ergänzt. Von beiden Lösungen wurden je 25 ccm mit 60 ccm Fehling zwei Minuten im Kochen erhalten und sodann das ausgeschiedene Kupferoxydul nach Allihn behandelt.

Es ergab:

a) 0,2233 Kupfer, entsprechend 3,78% Dextrose
b) 0,3455 » » 5,98% »

Das Reductionsvermögen von nicht invertirter zu invertirter Substanz ist = 1 : 1,55.

2. Der Gärrückstand von Nr. 34 (H 8), in gleicher Weise behandelt, ergab:

a) 0,0585 Kupfer, entsprechend 1,19% Dextrose
b) 0,1450 » » 2,95% »

Verhältnis von a : b = 1 : 2,48.

Da letztgefundenes Verhältnis mit dem später mit reiner Substanz erhaltenen nahezu übereinstimmt, so war hier die Mitwirkung eines Zuckerrestes ausgeschlossen. Die so berechnete Dextrose würde jedoch hier in diesem Falle immer noch einen Gehalt des Honigs an ungefähr 9% Stärkesyrup, im ersteren Falle sogar dem Doppelten entsprechen, wenn die Forderungen Sieben's als Maassstab angelegt würden. Nun sind beide Honige unzweifelhaft echt und selbst für den Fall, dass die Vergärung mit Presshefe ausgeführt worden wäre, was bei Nr. 34 (H 8) auch ausserdem noch der Fall war (s. Tab. S. 413), so würde, da dann

die Polarisationswerthe ungefähr halb so gross waren, als bei der Bierhefegärung, für Honig Nr. 1 immer noch ein beträchtlicher Gehalt an Stärkesyrup sich ergeben.

Bestimmung des Zuckers im Honig.

Die vierte von Sieben vorgeschlagene Methode schliesst sich in ihrer Ausführung an die Zuckerbestimmung des Honigs an und hat das von Allihn vorgeschriebene gewichtsanalytische Verfahren zur Grundlage. Nach demselben sind ebenfalls alle in Tabelle II aufgeführten Werthe für Zucker gefunden, und wurde dieses dem volumetrischen Verfahren vorgezogen, da es bei verhältnismässig raschem Arbeiten sehr genaue Resultate liefert. Es wurde in der Weise verfahren, dass 15,0 g Honig genau abgewogen und in Wasser gelöst bei 17,5° zu 100 ccm ergänzt wurden. Von dieser Lösung dienten 20 ccm = 3,0 g Honig, auf 250 ccm aufgefüllt, zur Bestimmung des Invertzuckers ausschliesslich des Rohrzuckers, weitere 20 ccm wurden, den Angaben Sieben's entsprechend, mit 195 ccm Wasser verdünnt und anfänglich mit 5 ccm Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht 25 Minuten in kochendem Wasserbade invertirt, später jedoch nur bei 60° 30 Minuten lang erhitzt, da bei Anwendung dieser Temperatur die zerstörende Einwirkung der Salzsäure auf die Lävulose auf ein Minimum reducirt ist und auch in Folge dessen ein etwas höherer Rohrzuckergehalt gefunden wird als im ersten Falle, während eine invertirende Einwirkung auf Dextrine mehr ausgeschlossen scheint. Nach der Inversion wurde die Neutralisation mit concentrirter Natriumcarbonatlösung vorgenommen, indem bei Anwendung selbst genau eingestellter Kalilauge doch leicht ein geringer Ueberschuss derselben möglich ist, weil sich meist Spuren von Salzsäure verflüchtigen, und selbst eine geringe Menge überschüssiger Kalilauge das Reductionsvermögen des Invertzuckers beeinflussen kann. Nach dem Auffüllen zu 250 ccm wurde filtrirt und mit 25 ccm dieser 1,2%igen Honiglösung, entsprechend ungefähr einer 1%igen Invertzuckerlösung, in 60 ccm Fehling'scher Lösung, oder, wenn der Rohrzuckergehalt ein ausser gewöhnlich hoher war, mit 20 ccm Lösung + 5 ccm Wasser unter

genauem Einhalten der vorgeschriebenen Kochdauer von 2 Minuten die Reduction der Kupferlösung vorgenommen. Da 25 ccm obiger Honiglösungen 0,3 Honig entsprechen, so ergibt die aus der gewogenen Kupfermenge mit Hilfe der Meissl'schen Tabelle, die übrigens von Sieben, wie von König (Chemie der Nahrungsmittel etc.) mit einigen Fehlern aufgeführt ist, berechnete Invertzuckermenge mit 0,003 dividirt den Procentgehalt des Honigs an Invertzucker. Die Differenz zwischen den in der invertirten und nicht invertirten Lösung gefundenen Procenten mit 0,95 multiplicirt entspricht dem Gehalt an Rohrzucker.

Nun lag die Vermuthung nahe, dass besonders stärker »gallisinhaltige« Honige der Anforderung Sieben's, nicht genügen werden, und wurde bei mehreren Sorten eine derartige Untersuchung vorgenommen. Da sich später herausstellte, dass scheinbar geringfügige Modificationen des Verfahrens die Resultate sehr beeinflussen, so ist es nöthig, die vorgenommenen Operationen genauer anzuführen. Abweichend von der Vorschrift Sieben's wurde das von der Gesammtinvertzuckerbestimmung herrührende Filtrat, jedoch bevor es durch das öftere Auswaschen des Kupferoxyduls allzusehr verdünnt war, benutzt, da vergleichende Versuche zeigten, dass wenigstens bei reinen Honigen das anwesende Kupfersalz kein Hindernis bei der Inversion bildet. Da auf diese Weise eine nur halb so concentrirte Lösung zu invertiren war, als bei Sieben vorgeschrieben, wurden nur 5% concentrirte Salzsäure nach Neutralisation der alkalischen Kupferlösung überschüssig zugesetzt und dann zwei Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Während der sodann erfolgenden Neutralisation mit Natriumcarbonatlösung liess sich meistens sofort erkennen, ob sich reducirender Zucker gebildet habe, worauf zu 250 ccm ergänzt und 50 oder 100 ccm zur Zuckerbestimmung benutzt wurden. Da die Zuckermenge nur sehr gering und die ausgeschiedenen Oxydulmengen immerhin bedeutend genug waren, um zur Wägung gelangen zu können, erschien es überflüssig, durch Zusatz einer so grossen Menge Fehling'scher Lösung das vorgeschriebene Concentrationsverhältnis zu erzielen; es handelte sich weniger darum, eine quantitative

Bestimmung des gebildeten Zuckers auszuführen, die wohl bei Anwesenheit von Stärkesyrup gute Resultate geben würde, aber nicht hier, wo der fragliche Zucker aus einem Körper entsteht, welcher auch ohne Inversion alkalische Kupferlösung zu reduciren vermag und deshalb schon vorher zum Theil entfernt war; es sollte vielmehr gezeigt werden, dass selbst bei einer nicht einmal günstigsten Concentration noch genügende, leicht zu Irrthümern führende Reduction eintreten kann. Werden die auf Traubenzucker berechneten Kupfermengen (Tab. II R. 12) auf Stärkesyrup durch Multiplication mit ungefähr 3 bezogen, so würden bis zu 13% auf diese Weise erhalten werden.

Nun wurde aber in einigen Fällen, in welchen bei der vorhandenen Rechtsdrehung des Gärrückstandes eine Reduction zu erwarten war, keine erhalten, und zwar bei Proben, welche, nicht ganz neutralisirt, noch etwas überflüssige Säure enthielten und vor der weiteren Untersuchung über Nacht gestanden waren, während bei sofortiger weiterer Verarbeitung sehr deutliche Reduction eintrat. Es lag nahe, zu vermuthen, dass die anwesende Säure auf den reducirenden Körper einwirke und dass demnach überall da, wo trotz ursprünglich anwesenden »Gallisins« kein positives Resultat erhalten wurde, diese oder ähnliche Ursache hieran Schuld trage. Diese Vermuthung wurde durch einen Versuch mit Anwendung einer grösseren Säuremenge bestätigt, indem das Filtrat, nach der Rohrzuckerinversion bei H. 25 mit 10% conc. Salzsäure versetzt, eine Stunde, ein anderes 1½ Stunde in gleicher Weise im kochenden Wasserbade erhitzt wurde.

Im ersten Falle ergaben sich 0,0253 Kupfer = 4,6 Dextrose,
im zweiten dagegen 0,0150 „ = 2,8 „ .

Daraus dürfte hervorgehen, dass eine zweistündige Inversion mit obiger Säuremenge eine so weit gehende Zerstörung des invertirten »Gallisins« bedingt, dass bei Gegenwart von andern, aus Stärkesyrup stammenden Dextrinen gute Resultate erhalten werden könnten.

Polarisation des Honigs.

Wie wenig die bisher berührten Untersuchungsmethoden geeignet sind, einen Zusatz von Stärkezucker, der vielfach nur

wenig Dextrin enthält, nachzuweisen, ist schon mehrmals betont worden. Umsomehr verdienen jene Vorschläge Beachtung, welche sich mit der Polarisation befassen, die hier allein zum Ziele führen würde.

Wenn der Honig, oder vielmehr dessen Zucker nur ein dem Invertzucker entsprechendes Gemenge von Lävulose und Dextrose wäre, so würde allerdings ein Zusatz der genannten Fälschungsmittel, welche alle mehr oder weniger eine starke Verminderung der Linksdrehung, bzw. eine Rechtsdrehung des Honigs bedingen würden, leicht zu erkennen sein. Dieses ist aber nach den bisherigen Versuchen nicht der Fall, vielmehr ist bereits im Nektar, wie v. Planta[1]) bei der Untersuchung verschiedener Blüthennektare gefunden hat, Lävulose und Dextrose im wechselnden Ueberschuss vorhanden, abgesehen von dem ebenfalls sehr schwankenden Rohrzuckergehalt und einer zwischen 60 und 90% sich bewegenden Wassermenge. Aehnliches berichtet G. Bonnier[2]), der ausserdem aus dem Nektar noch ein Ferment isolirt, mit Hilfe dessen er Rohrzucker zu invertiren vermag, so dass also die Umwandlung in Invertzucker zum Theil wenigstens schon ausserhalb des Bienenhonigmagens vor sich ginge.

Beachtenswerth aber bleibt immer das wechselnde Verhältnis zwischen Lävulose und Dextrose, das auch bei den Honiguntersuchungen Sieben's nach seiner Methode der Lävulosezerstörung, sowie bei dem combinirten Sachsse'schen und Fehling'schen Verfahren zum Ausdruck kommt. Nicht undenkbar wäre es, anzunehmen, dass der Nektar als mässig dünne Rohrzuckerlösung leicht einer schwachen Gärung zugänglich ist, wodurch sich ein Ueberschuss von Lävulose erklären liesse. Bei einer geringeren Linksdrehung aber, als dem Invertzucker entspricht, könnte man sich sowohl vorhandene, wenn auch im Nektar noch nicht bestimmt nachgewiesene Dextrine, als auch überschüssigen Traubenzucker als Ursache denken.

Da sich selbst scheinbar ganz klare Honige mit Wasser trüben, so ist behufs Polarisation eine vorherige Klärung nothwendig

1) Zeitschrift für physiol. Chemie. X, S. 227.
2) Les Nectaires, étude critique etc. Paris.

und wurden die hiezu brauchbaren Mittel einem Vergleich unterzogen, um zu sehen, ob nicht durch ihre Einwirkung eine Aenderung der Drehung entstünde. Zur Anwendung gelangte eine 25%ige Lösung des Honigs No. 7 (25,0 Honig in 100 ccm Lösung), welche unter Anwendung von etwas Wärme hergestellt, nach dem Erkalten mit dem betreffenden Klärmittel versetzt und nach zwei Stunden filtrirt wurde. Die Polarisation geschah im 200 mm-Rohr mit einem Laurent'schen Halbschattenapparat bei einer Mitteltemperatur von 17°.

	2 Std.	15 Std.
1. 20 ccm + 5 Tropfen Eisenacetatlösung, etwas erwärmt, klares, gelbes Filtrat	— 6,90°	
2. 20 ccm + 2 ccm in Wasser suspendirtes Bleihydroxyd, ohne Erwärmen	— 5,75°	— 6,75°
3. 20 ccm + 2 ccm in Wasser suspendirtes Bleihydroxyd, nach der Filtration erhitzt	— 6,00°	— 6,50°
4. 20 ccm + 2 ccm Thonerdehydrat	— 5,32°	— 7,10°
5. 20 ccm + 1,5 ccm Bleiessig + 0,5 ccm Natriumcarbonatlösung, klärt langsam		— 7,00°
6. 20 ccm + 2 ccm mit Wasser verdünntes Eiweiss, erhitzt	— 6,20°	— 7,40°
7. 20 ccm + 2 ccm in verdünntem Weingeist gelöstes Tannin, ungenügende Klärung		

Wurde die Honiglösung mit dem Klärmittel erhitzt, so war die Polarisation, jedenfalls in Folge weitergehender Einwirkung, eine geringere, z. B.:

Nr. 2 obiger Tabelle mit Bleihydroxyd erhitzt 4,90°
Nr. 4 „ „ „ Thonerdehydrat „ 4,35°.

In beiden Fällen erfolgte Polarisation und Filtration nach 15 Stunden. Dass jedoch das, dem indifferenten Eiweiss nahe stehende und seiner bequemen Handhabung wegen für die folgenden Versuche gewählte Thonerdehydrat nicht ganz ohne Einwirkung auf die Drehung ist, ist aus den späteren Versuchen ersichtlich und seine verzögernde Wirkung zeigt sich besonders in folgendem Versuch: Eine 86,4%ige Lösung von H. 12,

15 Minuten erhitzt, polarisirte — 28,66°, mit Zusatz von Thonerdehydrat dagegen in derselben Zeit (nach einer Stunde) nur —24,20°, dagegen nach 16 Stunden —32,66°.

Zugleich geht aber aus dem Bisherigen hervor, dass ähnlich wie bei Traubenzucker, bei Honiglösungen Birotation vorhanden ist, die aber durch Erhitzen auf 100° nicht aufgehoben wird. Einem Aufkochen oder längeren Erhitzen ist jedoch ein längeres, 24stündiges Stehenlassen vorzuziehen, wenngleich hiebei die Gefahr einer Gärung nicht ausgeschlossen ist. Da aber dann eine Vermehrung der Linksdrehung wenigstens im Anfang zu bemerken sein müsste, so war zu entscheiden, ob die als Birotation gedeutete vermehrte Linksdrehung der Honiglösungen, hervorgerufen durch die Verminderung der Rechtsdrehung des darin enthaltenen Traubenzuckers, nicht etwa Folge bereits eingetretener Gärung sei. Dass dem nicht so ist, zeigen einige mit Zusatz von Aether und Chloroform angestellte Versuche, bei welchen eine Gärung wenigstens einige Tage verhindert ist, einzutreten. Nach 4 Tagen jedoch waren in der mit Aether versetzten und noch deutlich danach riechenden Lösung mehrere Pilzcolonien bemerkar. Vor Zusatz von Thonerdehydrat wurden die Lösungen zehn Minuten erhitzt und nach dem Erkalten wieder auf das ursprüngliche Volum eingestellt; die Filtration erfolgte bei Nr. 18 nach zwei Stunden, der Zusatz von Aether und Chloroform nach der Filtration.

Nr.		8 Std.	28 Std.	68 Std.
18a	20 ccm Honiglösung (15%) + 2 ccm Thonerdehydrat	— 4,66°	— 4,82°	
18b	20 ccm Honiglösung + 5 Tropfen Chloroform + 2 ccm Thonerdehydrat	— 4,12°	— 4,60°	— 4,50°
18c	20 ccm Honiglösung + 10 Tropfen Aether + 2 ccm Thonderdehydrat	— 4,30°	— 4,95°	— 4,75°
6a	20 ccm Honiglösung + 5 Tropfen Chloroform + 2 ccm Thonerdehydrat nach ½ Std. filtrirt	— 3,90°	— 4,21°	
6b	20 ccm Honiglösung + 5 Tropfen Chloroform + 2 ccm Thonerdehydrat nach 20 Std. filtrirt		— 4,11°	
6c	20 ccm Honiglösung, ohne Chloroform, nach 20 Std. filtrirt		— 4,11°	

Aus diesen Versuchen scheint ausser einer die Birotation verzögernden Einwirkung von Chloroform und Aether noch weiter hervorzugehen, dass Chloroform etwas nachtheilig wirkt, und ferner, dass Thonerdehydrat gleichfalls, wenigstens bei längerer Anwesenheit, eine Verminderung der Drehung verschuldet.

Dies Letztere konnte auch bei den folgenden Versuchen beobachtet werden, welche Aufschluss über den Einfluss der Concentration geben sollten. Da die Ausführung in der Weise erfolgte, dass nach Herstellung der verschiedenprocentigen Lösungen von Honig Nr. 6 je 10% Thonerdehydrat zugefügt wurde und somit auf dieselbe Honigmenge nicht immer die gleiche Menge Thonerdehydrat wirkte, so erschien es nothwendig, zum Vergleich Parallelversuche zu veranstalten, bei denen dieses ausgeschlossen war. Bei diesen wurde eine concentrirte Lösung mit 10% Thonerdehydrat geklärt und das Filtrat zu den entsprechenden Concentrationen verdünnt. Indem in den erstgenannten Fällen das Klärmittel in das Gesammtvolumen als Wasser eingerechnet und später abfiltrirt wurde, wäre eine Verschiedenheit der Concentrationen gegenüber der zweiten Reihe denkbar; dass dies aber nicht, oder nicht in bemerkbarer Weise der Fall ist, ergab sich aus zwei Parallelversuchen, von denen der eine mit Wasser und Honiglösung, der andere mit letzterer und Thonerdehydrat ausgeführt wurde; das spec. Gewicht der Filtrate war 1,0338 und 1,0339. Uebrigens würde ein dadurch bedingter Fehler, ebenso wie ein Verdunsten während der Filtrationen nicht in dem in der Tabelle angedeuteten, sondern im umgekehrten Sinne wirken, da in beiden Fällen concentrirtere Lösungen entständen.

	% Gehalt	Polarisation
1. 20 ccm einer 25% Lösung + 5 ccm Wasser + 2,5 ccm Thonerdehydrat, 220 mm	20	— 5,26°
2. 20 ccm einer 50% Lösung + 2 ccm Wasser + 3 ccm Thonerdehydrat, 200 mm	40	— 12,15°
3. 20 ccm einer 50% Lösung + 4 ccm Thonerdehydrat zu 110 ccm verdünnt, 220 mm	10	— 2,48°

	% Gehalt	Polarisation
4. 20 ccm einer 50% Lösung + 4 ccm Thonerdehydrat zu 220 ccm verdünnt, 220 mm	5	— 1,11°
5. Filtrat 4 aufs Doppelte verdünnt, 220 mm	2,5	— 0,55°
6. » wie 2 aufs Doppelte verdünnt, 200 mm . .	20	— 5,66°
7. » » 2 » Vierfache » 200 » . .	10	— 2,65°
8. » » 2 » Achtfache »	5	— 1,26°

Ein Vergleich der 20-, 10- und 5%igen Concentration lässt einen deutlichen Einfluss des Thonerdehydrates erkennen, und ergibt sich daraus die Forderung, eine Filtration ohne Verzögerung vorzunehmen, dann aber findet sich eine Zunahme der Drehung mit steigender Concentration durchgehends bestätigt. Wenn gelegentlich auch Ausnahmen beobachtet wurden, so dürften sich dieselben dadurch erklären lassen, dass die Drehungsconstanz bei concentrirteren Lösungen langsamer eintritt als bei verdünnteren, so dass eine vor 24 Stunden erfolgende Polarisation auch in dieser Richtung falsche Resultate ergibt, z. B.

	2 Std.	20 Std.
Honig Nr. 14a 15,0% Lösung	— 4,50°	— 5,00°
» » 14b 7,5% »	— 2,36°	— 2,50°
» » 27a 15,0% »	— 3,66°	— 4,06°
» » 27b 7,5% »	— 1,90°	— 2,00°
		16 Std.
» » 12a 89,6% »	— 24,20°	— 32,66°
» » 12b 44,8% »	— 13,22°	— 14,90°
» » 12c 29,8% »	— 8,25°	— 8,70°

Wie stark aber die Drehung mit der Concentration zunimmt, konnte an einigen Honigen beobachtet werden, deren klare Beschaffenheit ihre directe Polarisation gestattete. Die gefundenen Werthe sind wie immer auf 200 mm bezogen und dürften wahrscheinlich noch etwas zu nieder sein, da die Polarisation schon nach 18 Stunden erfolgte. Temperatur 17—18°.

Honig Nr.	7,5%	9,2%	13,8%	15%	29,8%	30%	44,8%	89,6%	100%
4				−1,74°					−21,00°
20	−1,35°			−2,50°					−38,00°
12	−2,50°	−2,80°	−4,17°	−4,68°	−8,70°	−9,0°	−14,90°	−32,66°	−54,80°

So interessant es wäre, diesen Eigenthümlichkeiten weiter nachzuspüren, um vielleicht auf diese Weise einen Einblick in die verwickelten Verhältnisse der den Honig zusammensetzenden Bestandtheile zu erhalten, so genügte es für vorliegenden Zweck, den Drehungswinkel einer 15%igen Honiglösung unter Bewährung der bisher gefundenen Cautelen kennen zu lernen.

Zusammensetzung des Honigs.

Ueberblickt man die in T. II. R. 19 aufgeführten Drehungswinkel, welche meist direct aus 15%iger Lösung oder einige Male durch Berechnung aus der nächststehenden, zur Polarisation verwendeten Concentration gefunden sind, so fällt sofort auf, dass in keinem Falle die Drehung auf 0° zurück-, oder gar nach rechts übergeht. Ja, es sind selbst die Schwankungen nicht allzu bedeutend, auch in jenen Fällen, in welchen durch Anwesenheit grösserer Mengen von Rohrzucker oder »Gallisin« eine Verminderung der Linksdrehung eingetreten sein müsste. In Folge dessen drängt sich die Vermuthung auf, es könnten diese Schwankungen nur Abweichungen von einem gewissen Mittelwerth, dem Drehungswinkel des Invertzuckers sein, hervorgerufen weniger durch wechselnde Mengen der denselben zusammensetzenden Glykosen, als vielmehr durch wechselnde Mengen eben des rechtsdrehenden »Gallisins«.

Sieben ist bei der Zusammenstellung seiner Resultate allerdings zu einem andern Schlusse gekommen; so findet er bei 20% der untersuchten Honige einen Ueberschuss an Traubenzucker mit einem Maximum von

a) 56,86 % Dextrose zu 43,14 Lävulose,

bei 60% dagegen einen Ueberschuss von Lävulose mit einem Maximum von

b) 32,16 Dextrose zu 67,84 Lävulose,

im ersten Falle also einen Ueberschuss von 6,8 % Dextrose,
im zweiten Falle einen solchen von 17,8 % Lävulose.

Allein diese Resultate sind deshalb nicht vorwurfsfrei, weil bei den dazu benutzten, oben mehrmals erwähnten Methoden nur Lävulose und Dextrose als einwirkend vorausgesetzt und zwei Grössen als unbekannt in Rechnung gezogen wurden. Nun geht aber aus Allem hervor, dass ein dritter Factor, das »Gallisin« stets hiebei betheiligt war und seine von der der beiden Glykosen abweichende Einwirkung vernachlässigt wurde. Da aber Letzteres bereits ohne Inversion auf Fehling einwirkt, so sind auch die in T. II. R. 9 u. 11 angeführten Werthe für Invertzucker zu hoch erhalten und die der R. 9 in R. 15 auf die ihnen wahrscheinlich zukommende Grösse reducirt.

Nachdem jetzt für die in jedem Falle vorliegende Gallisinmenge durch die Polarisationen des Bierhefegärrückstandes einerseits, andererseits durch Bestimmung des spec. Drehungswinkels des möglichst rein dargestellten »Gallisins« Anhaltspunkte gegeben sind, um wenigstens die geringstmögliche Menge vorhandenen »Gallisins« als corrigirenden Factor in Rechnung setzen zu können, so ist auch die Möglichkeit gegeben, zu berechnen, wie weit der gefundene Polarisationswerth einer reinen Honiglösung, wenn der Drehungswerth des darin enthaltenen Invertzuckers von den ihn beeinflussenden Drehungen des Rohrzuckers und »Gallisins« befreit wird, sich von dem berechneten Drehungswinkel des gewichtsanalytisch gefundenen Invertzuckers entfernt.

Um den Polarisationswerth einer reinen Honiglösung in seine Componenten zu zerlegen, wurde die 15 %ige Concentration gewählt, da eine derartige Lösung schon zum Zwecke der Zuckerbestimmung benutzt wurde und die spec. Drehungswinkel bei

nicht zu starken Concentrationen die geringsten Fehler einschliessen. Es ist also z. B. bei Honig 4 (T. II. R. 19) der gefundene Drehungswinkel —1,74°; nun enthalten 15° Honig 100 : 8 = 15 : n, n = 1,2 Rohrzucker und diese würden eine Drehung von + 1,56° hervorrufen, denn da der spec. Drehungswinkel $(\alpha)_D$ für Rohrzucker in den schwächeren Concentrationen + 66,5, für 200 mm Rohrlänge demnach + 138,0° ist, so ergibt sich für 1 Gramm Rohrzucker rund + 1,3°. Der Drehungswerth für eine vergorne 15 %ige Lösung dieses Honigs ist ferner zu + 1,07° gefunden und um diese beiden rechtsdrehenden Werthe würde die Linksdrehung der reinen Honiglösung zu klein ausgefallen sein, wenn nur Invertzucker darin enthalten wäre, also entspricht dem darin enthaltenen Invertzucker — 1,74° — (+ 1,56° + 1,07°) = — 4,37°.

Berechnet man nun den Drehungswerth, welcher dem in 15,0 g dieses Honigs durch gewichtsanalytische Methode gefundenen Invertzucker entspricht, so ergibt sich — 4,43°, denn da nach den Angaben v. Lippmann's (in Tollen's Kohlenhydrate) $(\alpha)_D$ für die vorliegende Concentration und Temperatur ungefähr — 22,5° betragen würde, eine genaue Zahl ist bei den schwankenden Angaben hierüber nicht aufzustellen, so muss der in Procenten ausgedrückte Invertzuckergehalt (T. II. R. 9) mit 0,0675 multiplicirt werden, um obige Zahl zu geben. Wie man sieht, ist zwischen den beiden so gefundenen Zahlen nur eine Differenz von 0,06° und diese würde sich, wenn statt 65,7 Invertzucker nur 65,0 (T. II R. 15) in Rechnung gesetzt wird, auf 0,01° verringern, so dass hier, die Richtigkeit der in Rechnung gesetzten Factoren angenommen, in diesem Falle der Invertzucker aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose zusammengesetzt sein würde. Ist die aus der beobachteten Drehung gefundene und corrigirte Zahl eine kleinere als die aus dem gefundenen Invertzucker berechnete, so wäre ein Ueberschuss an Traubenzucker die Ursache der verringerten Linksdrehung, im andern Falle ist ein Ueberschuss an Lävulose vorhanden. Wie die in Rubrik 23 aufgeführten, auf 100 Invertzucker berechneten Zahlen zeigen, entfernen sich die Ueberschüsse von Traubenzucker weniger von einem

normalen Invertzucker als die der Lävulose, so dass der Schluss nicht zu gewagt ist, es könnten diese geringen Abweichungen auf Beobachtungsfehlern beruhen. Am leichtesten unterlaufen falsche Zahlen bei der Constatirung des Drehungswinkels des Gärrückstandes, denn es ist naheliegend, dass es nicht immer, wenn überhaupt, gelingen wird, denselben derart zur Beobachtung zu bringen, dass die Gesammtmenge des »Gallisins« zur Polarisation gelangt. Nun bieten aber die nach der zweitmaligen Inversion erhaltenen, in T. II R. 12 auf Dextrose berechneten Reduktionen eine gewisse Controlle und es zeigt sich, dass überall da, wo diese wegen des nur halb so grossen Reductionswerthes des »Gallisins« zu verdoppelnden Zahlen grösser sind als die aus der Polarisation berechneten, sich Dextrose im Ueberschusse befindet, welcher aber nach Einsetzung des neuen Werthes schwinden würde, weil sich ja dadurch die in R. 17 und ferner die in R. 20 aufgeführte Zahl etwas vergrössert. Honig 25 z. B. ergab nach der zweiten Inversion 4,6 auf Dextrose berechnetes »Gallisin«, und entspricht dies 9,2. Da der Drehungswinkel $(\alpha)_D$ des »Gallisins« in runder Zahl $= +80^0$ gefunden wurde, so ergibt sich für 9,2 und 200 mm-Rohr $1{,}6 \times 9{,}2 = +14{,}7^0$ auf 100 Honig, also für 15: $+2{,}18^0$ und mithin: $-2{,}50-(+2{,}18+0{,}55)=-5{,}23^0$, das ist für Lävulose $\pm 0{,}02^0 = 0{,}092$ in 15 Honig und 0,12 für 100 Invertzucker, so dass auch hier derselbe aus gleichen Theilen Lävulose und Dextrose zusammengesetzt erscheint.

Dem gegenüber sind die von Sieben gefundenen Abweichungen so bedeutend, dass, berechnet man für die grössten Differenzen die entsprechenden Lävulose- resp. Dextrosemengen, welche in einem Gemisch von beiden eine derartige Abweichung von einem aus gleichen Theilen derselben zusammengesetzten Invertzucker und dessen Polarisationswerthes hervorbringen würden, folgender Ansatz zu Grunde zu legen ist:

Der mittlere spec. Drehungswinkel bei Dextrose in ungefähr 12%iger Lösung ist nach Tollens in runder Zahl $+52^0$,
der der Lävulose im gleichen Falle . . . . -95^0,
für Invertzucker demnach . . . . . $-43:2=21{,}5^0$.

Es wird also eine Mischung aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose sein $50:50 = +26°:+47{,}5°$, Differenz $-21{,}5°$.

55 Dextrose : 45 Lävulose $= +28° : -42{,}7°$, Differenz $-14{,}7°$,
45 „ : 55 „ $= +23° : -52{,}2°$, „ $-28{,}8°$,

für überschüssige Dextrose kommen auf $5{,}0 : 21{,}5° - 14{,}7° = \pm 6{,}8°$ und entspricht $1°$ Minus einem Plus von 0,73 Dextrose im Durchschnitt. Für 5,0 überschüssige Lävulose ergibt sich $28{,}8° - 21{,}5° = 7{,}3$, also $1° = 1{,}46$ Lävulose.

Es sind aber die grössten Differenzen bei Honig 26 mit einem Minus von 0,87° (0,435° für 100 mm) für 11,2 Invertzucker und einem Plus von 1,40° (0,70°) bei Honig 13 für 10,5 Invertzucker, so dass im ersten Falle sich für 100 Invertzucker ein Ueberschuss von 3,8 Dextrose, im letzteren von 9,6 Lävulose ergeben.

Wendet man eine ähnliche Berechnung auf die Resultate Sieben's an, so kommen ganz andere Werthe zum Vorschein, welche von den bisher beobachteten Drehungswinkeln bedeutend abweichen. Für den ersten Fall a bei 5,6 % Dextroseüberschuss berechnet sich für eine 12 %ige Lösung, ungefähr dem Gehalte einer 15 %igen Honiglösung entsprechend, Folgendes:

In derselben sind enthalten: 6,8 Dextrose
und 5,2 Lävulose,

diese polarisiren aber: + 3,53° und − 4,94° bei Anwendung eines 100 mm-Rohres, bei 200 mm das Doppelte, so dass sich eine Polarisation von − 1,41° bzw. 2,82° ergeben wird.

Im zweiten Falle b war ein Ueberschuss von 17,8 % Lävulose angegeben; hier entfallen auf eine 12 % Lösung:

3,8 Dextrose	= + 1,97°	bzw.	+ 3,94°
8,2 Lävulose	= − 7,73°	„	− 15,46°
	− 5,76°		− 11,52°.

Dieser Polarisation steht die für eine normale 12 %ige Invertzuckerlösung mit − 5,28° (200 mm) gegenüber, so dass sich im Falle a eine Differenz von − 2,46°, im Falle b von + 6,23° ergibt, Zahlen, welche mit den wirklich beobachteten Polarisationen reiner 15 %iger Honiglösung kaum in Einklang zu bringen sind.

Trockensubstanz, Asche etc.

Da zur Beurtheilung der Honigzusammensetzung die Bestimmung der Trockensubstanz unumgänglich ist, so wurde dieselbe bei fast allen untersuchten Sorten in der Weise ausgeführt, dass anfänglich nach der Vorschrift Sieben's eine 10,0 nicht überschreitende Menge in einer mit Glasstab und Sand tarirten Platinschale abgewogen, dann 6 Stunden bei 60° und 12 Stunden bei 95° in mit kochendem Wasser umgebenem Trockenschrank unter gelegentlichem Umrühren getrocknet wurde. Diese Operation wurde später vereinfacht, indem Sand und Glasstab wegblieb und, mit 95° beginnend, das Trocknen 16 Stunden fortgesetzt wurde. Durch öfteres Umschwenken der Schale konnten die unteren noch wasserreicheren Schichten leicht an die Oberfläche gebracht werden, und da nach der angegebenen Zeit die erkaltete Masse ganz spröde sich erwies, so konnte angenommen werden, dass trotz des noch fortdauernden, indess nur minimalen Wasserverlustes diese Zeitdauer zur Bestimmung der Trockensubstanz genüge. Ueberdies zeigte sich stets der Farbe und dem Geruche nach eine beginnende Caramelisirung, so dass die fortschreitenden Wasserverluste auch hiemit in Zusammenhang gebracht werden können. Von einem Bedecken der Schalen mit aufgeschliffenen Uhrgläsern konnte ebenfalls Abstand genommen werden, da in der kurzen Zeit keine Gewichtsdifferenzen sich bemerken liessen. Der so erhaltene Rückstand konnte sofort zur Aschenbestimmung benutzt werden, welche jedoch nur dann einen weniger langwierigen Verlauf nahm, wenn die Verkohlung langsam herbeigeführt und das Glühen bei kleiner Flamme so lange fortgesetzt wurde, bis die letzten Reste von Kohle verschwunden waren. Die Asche reagirte stets alkalisch und enthielt in einigen später zu erwähnenden Fällen so viel Mangan, dass sie fast dunkelgrün gefärbt war.

In mehreren Aschen wurde die Bestimmung der Phosphorsäure ausgeführt, da dieselbe nach verschiedenen Beobachtungen in anscheinend nicht unbeträchtlicher Menge vorhanden ist, und von Hehner (Wiggers und H. 1887) ein gewisser Werth darauf gelegt wurde.

Nr. des Honigs	8	11	12	13	15	18	23
% P_2O_5 in der Asche	15,1	9,5	13,7	6,4	7,6	3,0	9,6
% P_2O_5 im Honig	0,0179	0,018	0,0134	0,0074	0,017	0,0139	0,0096

So wenig Werth der Bestimmung des spec. Gewichtes beizumessen ist, indem wohl zwischen der Trockensubstanz und jenem ein Zusammenhang sich zeigt, aber nicht genügend ausgeprägt ist, um von ersterem auf letzteres schliessen zu lassen, so glaubte ich dieselbe der Vollständigkeit halber ausführen zu sollen und wurde in der Regel die 15 % Lösung hiezu benützt. Da einige, in frischem Zustande nicht zu dickflüssige Honige auch ein directes Bestimmen mittelst Piknometers gestatten, so war es möglich die Richtigkeit der andern Bestimmungen zu vergleichen. Nun zeigte sich, dass nicht nur die reinen Honige, sondern auch concentrirtere Lösungen den verdünnteren gegenüber ein etwas geringeres spec. Gewicht besassen, ohne dass es gelungen wäre, den Grund dieser Erscheinung auffinden zu können.

So z. B. Honig No. 4 1,44 (15 %) 1,43 (75 %)
» No. 5 1,44 » 1,43 »
» No. 8 1,47 » 1,43 (unverdünnt)
» No. 10 1,47 » 1,45 (50 %)
» No. 13 1,41 » 1,408 (27 %)
» No. 13 1,397 (89,6 %) 1,382 (unverdünnt).

Beurtheilung von Verfälschungen.

Die im Vorliegenden ausgeführten Ergebnisse haben für die Beurtheilung eines Honigs insofern einen Werth, als aus ihnen hervorgeht, dass die nach der Allihn'schen Methode erhaltenen Zahlen für Invertzucker dem thatsächlich vorhandenen bis auf die kleine in T. II R. 15 berücksichtigte Differenz entsprechen und dass der hieraus berechnete Polarisationswerth als Grundlage für Vergleichung mit den anderweitig gefundenen dienen kann.

Als zweite Basis würde der Polarisationswerth der 15 % Honiglösung erscheinen, von welcher aus sich in manchen Fällen schon ein gewisser Ueberblick über die vorliegenden Verhältnisse ausführen lässt. Um zu sehen, wie weit diese am reinen Honig gewonnenen Erfahrungen sichere Schlüsse auf Zusätze von Traubenzucker gestatten, gelangten auch einige mit solchen Zusätzen von 37,5, 20, 10 und 5 % Traubenzucker zur Untersuchung und war hierbei bald zu erkennen, dass hier die Polarisation allein, wie sie von anderer Seite vorgeschlagen, nicht ausreicht.

1) Eine 15 % Lösung des Honigs No. 10 enthielt 9,5 Honig und 5,5 Traubenzucker und polarisirte + 4°. Dies würde allerdings schon genügen, um den Honig als verfälscht betrachten zu lassen. Allein noch sicherer wird das Ergebnis, wenn die berechnete und die gefundene Polarisation verglichen wird. Obige 9,5 Honig würden nämlich nach der in No. 36 enthaltenen Bestimmung 7,1 Glycose und 0,34 Rohrzucker enthalten, so dass als Invertzucker nach Allihn 7,1 + 5,5 Zucker bestimmt würde, wenn der Traubenzucker als rein vorausgesetzt wird. Diese 12,6 Glycose würden aber als Invertzucker polarisiren — 5,67°. Nun ergibt die directe Polarisation + 4°, so dass, wenn diese + 4° durch den in ihnen enthaltenen Werth von 0,34 Rohrzucker = + 0,44° und des durch die Gärung zur Beobachtung gelangten Dextrins mit + 1,80° reducirt werden, immer noch + 1,78° und hiemit eine Differenz von + 7,45° entsteht, welche der überschüssigen Dextrose entspricht.

2) Von Honig No. 24 wurden drei Lösungen hergestellt,

a) auf 100 Honig 5 Traubenzucker,
b) » » » 10 »
c) » » » 20 »

Je eine derselben in Concentration von 15 % diente zur Polarisation, eine andere von 12 % zur Vergärung mit Bierhefe.

a) polarisirte — 2,43°, nach der Vergärung + 1,63°,
b) » — 1,55°, » » » + 1,88°,
c) » + 0,03°, » » » + 2,32°.

Werden die ersteren Werthe durch den des im Honig enthaltenen Rohrzuckers, sowie durch die bei der Gährung zu Tage getretenen corrigirt, so vergrössern sich die ersteren zu a) — 4,46°, b) — 3,83°, c) — 2,75° und geben mit dem berechneten Werth für Invertzucker — 5,07° Differenzen von a) 0,61°, b) 1,24°, c) 2,32°, welche mit Ausnahme von a) die Grenzen der Zulässigkeit überschreiten dürften. Immerhin hat diese Methode nur einen beschränkten Werth, da dann, wenn stark dextrinhaltige Körper mit in Rechnung zu ziehen sind, Fehler in der Weise entstehen, dass die Differenzen zwischen den beiden Polarisationswerthen sich nicht im gleichen Verhältnis vergrössern; Zusätze von unter 5 % Dextrose können überhaupt nicht erkannt werden. Noch ungünstiger wird sich die Lage gestalten, wenn zur Verfälschung ein ursprünglich lävulosereicher Honig gedient hatte, denn hier wird natürlich die überschüssige Lävulose zu Invertzucker ergänzt. Besondere Schwierigkeiten aber werden stets solche Waldhonige bieten, wie sie Amthor und Stern analysirt haben, wenn man derartige Honige überhaupt noch als normal betrachten könnte. Aus der gefundenen Polarisation der 10 %igen, wahrscheinlich im 200 mm Rohr polarisirten Lösung, + 10,7° berechnet sich für einen solchen Honig mit Hilfe des spec. Drehungswinkels für »Gallisin« $(\alpha)_D = + 80°$ ein Gallisingehalt von nicht weniger als 66,8 %, so dass man zur Annahme geneigt ist, es sei der vorliegende dextrinartige Körper überhaupt ein anderes, stärker rechtsdrehendes Dextrin, wenn nicht Stärkesyrupdextrin selbst.

Soweit sich aus den bisherigen Versuchen ein Gang der Honiguntersuchung aufstellen lässt, so dürften sich folgende Gesichtspunkte empfehlen, von denen aus ein zu untersuchender Honig in Angriff genommen werden könnte:

1. Bestimmung des Trockenrückstandes und eventuell der Asche, da oft scheinbar consistente Honige verhältnismässig viel Wasser und dementsprechend weniger Zucker enthalten (Tab. II Nr. 2, 12, 27).

2. Herstellung einer Lösung von 15,0 Honig auf 100 ccm und Polarisation dieser Lösung.

3. Bestimmung des Zuckers in 1,2% Lösung nach Allihn.

War Verfälschung mit Rohrzucker vorgelegen, so wird sich dieselbe bei der Zuckerbestimmung und Polarisation bemerken lassen, doch dürfte ein Gehalt von 8—10% noch nicht als Verfälschung zu betrachten sein. Traubenzucker und Stärkesyrup werden den Drehungswinkel stets in sehr merklicher Weise nach rechts verschieben. In beiden Fällen wird eine Vergärung mit Hefe nöthig sein, um über die Natur des rechtsdrehenden Körpers Aufschluss zu erhalten, und zwar wird sich zur Unterscheidung von »Gallisin« und jenen erstgenannten Presshefe dann empfehlen, wenn nach der zweiten Inversion noch eine bemerkenswerthe Reduction stattgefunden hatte, indem dann nur hauptsächlich die unvergärbaren Stärkedextrine zur Beobachtung kämen. Im anderen Falle aber wird Bierhefe bessere Dienste leisten und besonders einen zweifelhaften Naturhonig leichter als solchen erkennen lassen.

Versuche zur Reindarstellung des „Gallisins".

Nachdem sich der rechtsdrehende Körper bei fast allen Honigen hatte nachweisen lassen, und von verschiedener Seite eine Reindarstellung desselben bereits angestrebt war, ohne dass es gelungen wäre, hierbei zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, wurde auch im Verlaufe dieser Untersuchungen nicht unterlassen, dieser Frage näher zu treten, um über die Eigenschaften dieser Substanz einigen Aufschluss zu erhalten.

Die Schwierigkeiten, die sich hierbei in den Weg stellten, bestanden vorzugsweise darin, dass im Gärrückstand Säuren und Eiweisskörper in nicht unbeträchtlicher Masse enthalten sind, bei deren Entfernung ein Verändern oder Zersetzen des fraglichen Körpers stets zu befürchten war, da sich ja schon des öfteren Gelegenheit gegeben hatte, die leichte Veränderlichkeit desselben beobachten zu können. Schon beim Abdampfen des Gärrückstandes tritt unter Bildung häutiger Abscheidungen ein Dunklerwerden der Flüssigkeit ein, jedoch ohne dass sich hierbei eine Abnahme der Polarisation bemerken liesse; wird aber das

Eindampfen zu lange fortgesetzt, so resultirte öfters, und hieran dürften kleine Lävulosereste die Schuld getragen haben, ein sehr dunkler Rückstand, der trotz Behandeln mit Kohle und Fällen mit Bleiessig nur schwer zu filtriren und kaum zu polarisiren war. Ueberhaupt bot das Klären mit Bleiessig insoferne auch Schwierigkeiten, als hiermit dasselbe nicht immer direct, sondern erst nach Zusatz von Natriumcarbonat herbeigeführt wurde. Dieses brachte den Nachtheil mit sich, dass abgesehen von der dadurch bedingten Vermehrung von Salzen im Rückstand, sich die gewonnenen Filtrate häufig sehr leicht stark bräunten und eine weitere Verarbeitung unmöglich gemacht wurde. Ebenso erschien die Anwendung von Phosphorwolframsäure zur Entfernung von Eiweisskörpern misslich, da bei der darauffolgenden Behandlung mit Baryt und Schwefelsäure eine Einwirkung derselben auf das »Gallisin« zu befürchten war. Dagegen leistete das mit Wasser aufgeschlämmte Bleihydroxyd gute Dienste. Waren mit demselben die Säuren auch nicht gänzlich zu entfernen, denn ein Theil war stets im Filtrat gelöst und musste mit Schwefelwasserstnff entfernt werden, und war auch das seifenartige Schäumen des bleihaltigen Filtrates eine lästige Dreingabe, so resultirten doch stets sehr helle, nur schwach gelblich gefärbte Filtrate, die der weiteren Behandlung keine Schwierigkeiten entgegensetzten.

Ferner fand sich im Methylalkohol ein sehr geeignetes Mittel, um die Eiweisskörper zu entfernen und so zu reinen »Gallisinlösungen« zu gelangen, eine Beobachtung, die bei den vielen, häufig resultatlosen Versuchen gelegentlich gemacht werden konnte, indem durch Zusatz von Methylalkokol zu den concentrirten, bleifreien Lösungen Niederschläge entstanden, welche sich in Wasser nur theilweise wieder lösten und in dieser Lösung nur schwache Rechtsdrehung zeigten, während dies bei den methylalkoholischen in erhöhtem Maasse der Fall war. Dieser Niederschlag zeigte sich stark stickstoffhaltig und erwies sich hauptsächlich aus Eiweisskörpern zusammengesetzt. In der methylalkoholischen Lösung erzeugte dagegen Aethylalkohol starke Fällung und in dem Filtrat hiervon abermals Aether. Vergleichende

Polarisationen dieser beiden Fällungen ergaben zwar keine übereinstimmenden Resultate, liessen aber vermuthen, dass hier nicht zweierlei Körper, sondern ein und derselbe vorliege, welcher nicht in Alkohol, wohl aber in ätherhaltigem Alkohol unlöslich sei. Diese Löslichkeit in Aethylalkohol hängt von dem Wassergehalt desselben ab, und verringern sich daher die durch in Lösungen des »Gallisins« hervorgerufenen Niederschläge mit abnehmender Concentration des letzteren; indess bei einigermaassen concentrirten, dünnsyrupartigen konnte niemals die leichte Löslichkeit in Alkohol beobachtet werden, wie sie von Amthor und Stern angegeben ist.

Um zu sehen, welche von den zur Reindarstellung geeigneten Reagentien die günstigsten Resultate erzielen lassen, wurden einige Parallelversuche veranstaltet, indem von einer filtrirten Lösung des Gärrückstandes mit Concentration 100 = 100 Honig

1. 50 ccm mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, filtrirt und mit neutraler Eisenchloridlösung versetzt wurden,

2. 50 ccm wurden eingedampft, mit Methylalkohol behandelt und filtrirt,

3. 25 ccm mit Bleihydroxyd,

4. 25 ccm mit Bleihydroxyd und Methylalkohol versetzt, filtrirt und letztere beiden zu je 50 ccm ergänzt.

Nun polarisirten die auf 100 ccm ergänzten Filtrate von 1 und 2: + 2,90° und + 2,52° 3 und 4: + 2,85° und + 3,15°.

Die farblosesten Filtrate ergaben 3 und 4, doch stellte sich nach kurzer Zeit Trübung ein, worauf sodann mit Schwefelwasserstoff entbleit, eingedampft, mit Methylalkohol versetzt und die Filtrate zu je 50 ccm aufgefüllt wurden. Nun war die Polarisation für 3 und 4: + 2,50°.

Die nach der einen oder andern Methode aus den Gärrückständen abgeschiedenen zähen Körper gelangten, sobald sich genügende Mengen angesammelt, zur weiteren Reinigung in der Weise, dass die wässerige, meist braun gefärbte Lösung derselben mit Thierkohle entfärbt, und das nicht zu verdünnte, bis zur

Syrupdicke eingedampfte Filtrat mit einer grossen Menge Aethylalkohol durchgerührt wurde. Letzteres, einigemal wiederholt ergab einen kaum gefärbten Rückstand, der nochmals in Wasser gelöst, vollständig entfärbt und einer gleichen Behandlung, wie vorhin, unterzogen wurde, jedoch mit dem Unterschied, dass nun absoluter Alkohol benützt wurde. Mit Hilfe desselben gelingt es leicht, die anfangs zähe Masse zu einem weissen Pulver zerfallen zu lassen, welches, mit wasserfreiem Aether öfters abgewaschen, in ein Wägegläschen gebracht und über Schwefelsäure getrocknet werden konnte. Dieses so gereinigte »Gallisin« stellt ein schneeweisses, äusserst hygroskopisches Pulver dar, welches, vollständig stickstofffrei, mit Phosphorwolframsäure keine Fällung gibt, ebenso wenig mit Barytwasser, Kalkwasser, Bleiessig, Bleizuckerlösung, Jod, Mercuronitrat, Eisensalzen; dagegen reduzirt es alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung sehr leicht, desgleichen alkalische Permanganat- und chromsaure Kalilösung. Seine Uebereinstimmung mit dem von Schmitt aus dem Traubenzucker isolirten »Gallisin«, auf die ich leider erst gegen Ende dieser Untersuchungen aufmerksam wurde, ist in diesen Punkten eine vollkommene, dagegen konnte bezüglich der Polarisation und des Reductionswerthes keine derartige erzielt werden, dass beide Körper als identisch bezeichnet werden konnten.

Zur Polarisation dienten vier verschiedene Präparate, deren jedes hierzu genügend rein erschien, die aber doch derartig verschiedene Resultate lieferten, dass noch Verunreinigungen vorgelegen haben mussten. Als eine solche wurde auch der schwankende Aschengehalt erkannt, der gerade in dem sorgfältigst gereinigten Präparate nicht weniger als 11,4% betrug, und zum grössten Theil aus Phosphaten des Calciums und Magnesiums bestand, die sich gerade in Folge der Reinigungsoperationen angereichert hatten. Diese Aschenbestandtheile machten sich auch bei einer beabsichtigten Elementaranalyse unliebsamer Weise dadurch bemerklich, dass es nicht gelang, trotz Ueberleiten einer grossen Menge Sauerstoff, die letzten Antheile Kohle zu verbrennen.

Die specifischen Drehungen waren nun bei diesen vier Präparaten:

Präparat	Concentration g : 100 ccm $= c$	Rohrlänge in mm (b)	Beobachteter Drehungswinkel (α)	spec. Drehungswinkel $(\alpha)_D = \frac{\alpha}{c\,l}$	Aschengehalt
			Grad	Grad	%
A	0,3084	200	+ 0,33	+ 53,5	
B	1,7862	200	+ 2,94	+ 82,3	
C 1	0,2312	200	+ 0,25	+ 54,06	11,4
2	1,7758	200	+ 2,05	+ 58,28	11,4
D 1	0,4866	200	+ 0,70	+ 74,02	5,2
2	1,2790	200	+ 1,53	+ 59,8	4,83
3	0,7562	200	+ 1,08	+ 82,3	5,7
4	1,3498	200	+ 1,93	+ 71,6	4,9

Bei Präparat D kamen auch die in Weingeist löslichen Antheile zur Untersuchung, indem, nach Auskochen des durch Aethylalkohol erhaltenen Niederschlages mit solchem, das Filtrat entfärbt, verdampft und in Aetherweingeist gegossen wurde. Die so entstandene Ausscheidung (D 2) öfter mit Alkohol verrieben gab an Alkohol Lösliches ab, welches mit Aether ausgeschieden wurde (D 3 und 4). Diese Operationen wurden in tarirten Kölbchen vorgenommen, so dass nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure bei D 2 und 3 ein Trocknen bei 100° im Wasserstoffstrom vorgenommen werden konnte, und zwar bei 2 eine halbe Stunde, 3 dagegen 1½ Stunden lang. Hierbei trat ein schwaches Aufschäumen und leichte Bräunung ein. Die so erhaltenen Werthe stimmen nur in zwei Fällen (B und D 3) mit den Angaben Schmitt's einigermassen überein, der specifische Drehungen von + 79—81° erhalten hatte.

Zur Bestimmung der Reductionswerthe dienten die für die Polarisation benützten Lösungen und war die Zeitdauer des Kochens meist drei Minuten, während sich bei fünf Minuten langer Kochdauer das ausgeschiedene Kupferoxydul wesentlich vermehrt zeigte. (0,4039 und 0,4769). Bei der Inversion zeigte sich, dass durch längere Einwirkung der Salzsäure eine Ver-

minderung der Reductionskraft eintritt und wurde dieselbe daher meist nach einer Stunde als beendigt angesehen. Auf ein Gramm gelöstes »Gallisin« entfallen folgende Kupfermengen:

Präparat	nicht invertirte Lösung	1 Stunde invertirt	2 Stunden invertirt	Verhältnis von nicht invertirt zu invertirt
A	0,413	0,929	0,908	a) 1 : 2,19 b) 1 : 2,27
C		0,939		
D 1	a) 0,4039 b) 0,4769			
D 2	0,602	1,20		1 : 2,0
D 3	0,658	1,412		1 : 2,14
D 4	0,572	1,209		1 : 2,11

D 1 a bei einer Kochdauer von 2 Minuten, b von 5 Minuten.

Schmitt fand für 1,0 nicht invertirtes »Gallisin« (mittels Titration) als Mittelwerth 0,85 Kupfer, während der für das invertirte hinter dem Reductionswerth des Traubenzuckers (1 = 1,87 Kupfer) zurückblieb. Die invertirten Lösungen dienten auch zur Herstellung der Osazone. Dieselben schieden sich nach Zusatz einer überschüssigen Menge Phenylhydrazinsalzes und viertelstündigem Erwärmen erst beim Erkalten flockig aus, wurden abfiltrirt, erst mit Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und in heissem Weingeist gelöst, aus dem sie sich beim Mischen mit Wasser in hellgelben Flocken, welche selbst unter dem Mikroskop keine Nädelchen erkennen liessen, ausschieden. Diese Verbindung zeigte bei 100° getrocknet einen constanten Schmelzpunkt von 198° (Thermometerrohr im Dampf). Wurde aber das Phenylosazon in etwas Weingeist gelöst und mit soviel Wasser bei Siedetemperatur gemischt, dass es eben noch gelöst blieb, so schied es sich beim Erkalten als feines, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver aus, welches nun den für Phenylglycosazon charakteristischen Schmelzpunkt von 204° besass.

Ein Versuch, durch zweistündige Inversion mit Oxalsäure den fraglichen von Amthor und Stern als Traubenzucker erkannten Zucker darzustellen, lieferte kein Resultat, der Rückstand schmeckte kaum süss und krystallisirte nicht. Die Oxydation des »Gallisins« geschah in der Weise, dass mit einem grossen Ueberschuss con-

centrirter Salpetersäure bis fast zur Trocken verdampft und der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen wurde. Es hatte sich ein pulverförmiger Körper ausgeschieden, der sich als zum Theil aus oxalsaurem Kalk bestehend erwies. Nach einiger Zeit hatten sich einige Krystalle abgeschieden, welche als Magnesiumoxalat erkannt wurden, während im Filtrat deutliche Reaction auf Phosphorsäure zu erhalten war. Bei vorsichtigem Zusatz von Kalilauge fiel eine reichliche Menge eines Krystallmehles aus, welches ausser aus Kaliumbioxalat noch aus Weinstein bestanden haben dürfte, da mit concentrirter Schwefelsäure und beim Erhitzen für sich schwache Bräunung auftrat. Zuckersäure und Schleimsäure konnten dagegen nicht nachgewiesen werden.

Da alle diese Reactionen mit nur kleinen Mengen ausgeführt werden konnten, so dürften spätere Untersuchungen zu zeigen haben, ob hier in der That ein von dem Schmitt'schen »Gallisin« verschiedener dextrinartiger Körper vorliegt, da die anscheinend nicht genügende Reinheit die Resultate zu sehr beeinflusst.

Tabelle I.

	Nr. des Honigs	Honigsorte	Gärung			Gärungsproducte					Zucker	
			Verhältnis des Honigs zu Wasser und Hefe	durchschnittliche Temperatur	Zeitdauer der Gärung in Stdn.	Alkohol bez. auf 100 Honig	Säure % ausgedrückt in cc. 1/10 Normalk.		Polarisation des Gärrückstandes		berechnet aus gefund. Alkohol (47 = 100)	Gesammtinvert-Zucker, gefund nach Allihn
							a des Destillates	b des Destillat-Rückstandes	a nicht concentrirt 100 = 10	b concentrirt 100 = 50		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
				Grad					Grad	Grad		
1		1888er Honig aus gedeckelt. Waben	2 : 16 : 1 Bierhefe	22	48	35,1	15	150	+ 1,90	+ 9,50	74,7	75,9
2	1		2 : 16 : 1 Bierhefe	20	120	37,1	3,7	152		+ 7,40	78,2	75,9
3			2 : 14 : 1 Bierhefe	20	144					+ 8,50		
4		Blüthenhonig	2 : 14 : 1 Presshefe	20	68	33,6	7,8	148		+ 2,0	71,5	78,2
5	2		1 : 6 : 1 gewaschene Presshefe	22	84	30,3	7,4	163		— 2,0	65,4	78,2
6			2 : 15 : 1 Presshefe	30	48	28,8	9,6	168		0	61,5	78,2
7	3	Frühjahrsblüthenhonig	2 : 16 : 1 Reinhefe v. Aubry	20	144	36,5	24,7	194,6	+ 0,15	+ 0,82	77,8	76,4

	Nr. des Honigs	Honigsorte	Gärung: Verhältnis des Honigs zu Wasser und Hefe	Gärung: durchschnittliche Temperatur	Gärung: Zeitdauer der Gärung in Stdn.	Gärungsproducte: Alkohol bez. auf 100 Honig	Gärungsproducte: Säure % ausgedrückt in cc. 1/10 Normalk. a des Destillates	Gärungsproducte: Säure % ausgedrückt in cc. 1/10 Normalk. b des Destillat-Rückstandes	Gärungsproducte: Polarisation des Gärrückstandes a nicht concentrirt 100 = 10	Gärungsproducte: Polarisation des Gärrückstandes b concentrirt 100 = 50	Zucker: berechnet aus gefund. Alkohol (47 = 100)	Zucker: Gesammtinvertzucker, gefund. nach Allihn
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
				Grad					Grad	Grad		
8	3	Frühjahrsblüthenhonig	2 : 16 : 1 Presshefe, gewaschen	27	60	34,1	4,8	216	0		72,7	76,4
9			2 : 16 : 1 Presshefe u. Nährsalz	27	60	31,8	10,8	(288)	+ 0,66		67,9	76,4
10			1 : 8 : 1 Bierhefe	27	60	32,5	12	120	+ 0,66		69,4	76,4
11	4	z. Th. Lindenhonig	2 : 14 : 1 Reinhefe v. Aubry	20	144	34,0	21,7	127	+ 0,28	+ 1,33	73,1	74,5
12			2 : 16 : 1 Presshefe	20	96	29,9	18	180	+ 0,33		63,7	74,5
13			2 : 20 : 1 Presshefe	20	144	31,0	24	228	0		66,1	74,5
14	5	Rapshonig	2 : 14 : 1 Reinhefe u. Nährsalz	20	144	36,7	11,6	(290)	0	+ 0,33	77,9	78,2
15			2 : 16 : 1 Presshefe, gewaschen	30	48	30,0	8,4	148	0		64,0	78,2
16			2 : 16 : 1 Bierhefe	20	48	30,9	10	112	— 1,15		65,8	78,2
17			2 : 16 : 1 Bierhefe	27	48	33,5	7	76,8	+ 0,25		71,3	78,2
18	6	Kleehonig	2 : 17 : 1 Presshefe »stärkefrei«	20	66	31,2	6,6	132	+ 0,12		66,6	79,1
19			2 : 16 : 1 Bierhefe	26	(a) 48 (b) 72				+ 0,66 + 0,30			
20			2 : 16 : 1 Bierhefe	20	(a) 48 (b) 72	29,4 31,0	7,2 10,8	79 108	— 0,50 0		62,8 66,2	79,1 79,1
21	7	Blüthenhonig	2 : 16 : 1 Bierhefe	27	48	35,9	4,5	120	+ 0,30		76,4	77,2
22			2 : 16 : 1 Bierhefe	27	48	32,4	3,8	126	+ 0,25		69,0	77,2
23			2 : 16 : 1 Bierhefe	27	112	35,3	7,9	179	+ 0,30		75,0	77,2
24			2 : 16 : 1 Presshefe	25	48	34,9	7,1	170	+ 0,25		74,4	77,2
25		10,0 Traubenzucker 0,5 Rohrzucker	1 : 10 : 1 Bierhefe	20	96	38,7	5,7	120,9	0		82,3	(100)
26		Invertzuckerlösung, 12% Rohrzucker enthaltend	Presshefe	20	(a) 72 (b) 96				— 0,30 0			

Tabelle II.

Versuchsnummer	Nr. des Honigs	Honigsorte	spec. Gewicht	Wasser	Trockensubstanz	Asche	Säuregehalt des Honigs in cc. $^1/_{10}$ Normalkali	Zucker gef. nach Allihn			
								Glycose ohne Inversion	Glycose nach der Inversion	Rohrzucker aus 9 und 10	Zucker nach wiederholter Inversion
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
				%	%	%	%	%	%	%	%
27	1	1888er Wabenhonig		13,9	86,1	0,102	41,2	73,9	75,9	1,9	
28	2	Blüthenhonig	1,44	17,4	82,6	0,087	20,0	71,59	78,25	6,32	
29	3	»	1,45	16,1	83,9	0,098	16,5	70,6	76,4	5,8	
30	4	»	1,44	15,3	84,6		10,0	65,7	74,5	8,0	
31	5	Rapshonig	1,441	16,3	83,7		6,6	74,3	78,2	3,7	
32	6	Kleehonig	1,441	16,1	83,9		6,6	72,32	79,1	6,46	
33	7	Wiesenhonig	1,42	18,8	81,2	0,060	9,6	72,96	77,2	4,02	
34	8	Kastanienhonig	1,47	15,2	84,8	0,119	22,0	74,5	78,1	3,42	
35	9	Melilotushonig	1,44	16,4	85,6	0,068		76,7	79,0	2,8	
36	10	Blüthenhonig	1,47	14,2	85,8	0,105	35,0	75,5	79,3	3,61	
37	11	Lindenhonig		15,2	84,8	0,301	22,0	77,1	80,1	2,85	2,70
38	12	Blüthenhonig	1,44	17,9	82,1	0,171	32,0	70,5	75,5	4,65	3,6
39	13	Akazienhonig	1,41	21,4	79,6	0,116	45,0	70,1	72,8	2,56	3,0
40	14	Waldhonig	1,432	15,7	84,3	0,398	24,0	74,5	74,6	—	—
41	15	Blüthenhonig	1,435	15,0	85,0	0,228	30,0	75,0	78,0	2,85	3,26
42	16	»	1,43	15,2	84,8	0,291	30,0	72,9	73,0	—	2,0
43	17	Seimhonig	1,41					65,6	69,5	3,70	2,25
44	18	Haidehonig	1,406	18,0	82,0	0,465	16,5	72,7	73,4	0,66	
45	19	Buchweizenhonig	1,41	16,4	83,6	0,449	13,5	72,3	72,4	—	
46	20	Alpenhonig	1,47	11,7	89,3	0,125	28,0	77.0	79,4	2,28	2,4
47	21	»	1,45	15,6	84,4		22,0	77,9	78,3	0,38	3,60
48	22	»	1,445	15,1	84,9	0,050	32,0	76,2	79,6	3,23	1,66
49	23	»	1,47	13,5	86,5	0,100	28,0	79,1	79,2	—	—
50	24	»	1,469	14,3	85,7	0,025	29,0	75,2	78,6	3,23	1,8
51	25	»	1,478	14,8	85,2		28,0	77,2	80,2	3,61	4,6
52	26	Blüthenhonig	1,452	16,5	83,5	0,194	33,0	75,5	78,6	2,94	
53	27	Haidehonig	1,435	17,3	82,7	0,301	22,0	74,5	74,9	—	—
54		Honig 10 mit 37,5% Traubenz.									
		Maximum	1,478	21,4	89,3	0,465	45,0	79,1	80,2	6,46	4,6
		Minimum	1,406	11,7	79,6	0,025	6,6	65,6	69,5	—	—
		Mittelwerth	1,438	15,5	84,5	0,183	24,1	72,6	71,8	3,58	2,8

Tabelle II.

Folgerungen aus d. Rechtsdrehung d. Gärrückstandes				Polarisation					
				a) des Gärrückst.		b) aus 15%igen Honiglösungen			
„Gallisin" in 100 Honig, berechnet aus d. Drehung d. Rückstandes $(\alpha)_D = +82^0$	dem „Gallisin" entsprechender Invertzucker	Invertzucker aus 9, corrigirt durch 14	Nichtzucker im Trockenrückstand 6 − 11 + 13 + 15	Concentration 100 = 15 Honig	Concentration 100 = 50 Honig	mit 15%iger Lösung direkt erhalten	Corrigirter Werth von 19: durch 17 u. 11	berechnete Drehung von 9	Differenz von 21 − 20 + = Dextrose − = Lävulose
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
%	%	%	%	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad
11,8	2,7	71,2	1,2	+ 2,85	+ 9,50				
4,2	0,96	70,63	1,4	+ 0,60	+ 2,0	— 3,38	— 5,20	— 4,81	— 0,39
4,1	0,9	69,7	3,3	+ 1,0	+ 3,30				
4,7	1,08	64,6	7,3	+ 1,07	+ 3,85	— 1,74	— 4,37	— 4,43	+ 0,06
0,4	0,09	74,2	5,4	0	+ 0,33	— 3,84	— 4,55	— 4,99	+ 0,44
4,1	0,94	71,3	2,1	+ 1,0	+ 3,30	— 3,94	— 6,18	— 4,83	— 1,35
1,8	0,41	72,5	3,2	+ 0,45	+ 1,50	— 3,87	— 5,02	— 4,90	+ 0,12
6,2	1,4	73,1	2,1	+ 1,50	+ 5,0	— 3,67	— 5,80	— 4,98	— 0,98
4,7	1,08	75,6	2,4	+ 1,08	+ 3,75	— 3,22	— 4,84	— 5,17	+ 0,33
6,0	1,38	74,1	2,1	+ 1,55	+ 4,95	— 3,12	— 4,97	— 5,08	+ 0,11
4,5	1,0	76,0	1,5	+ 1,05	+ 3,60	— 2,95	— 4,55	— 5,17	+ 0,62
3,7	0,85	69,6	4,2	+ 0,88	+ 2,95	— 2,65	— 4,22	— 4,72	+ 0,54
4,6	1,05	69,0	3,4	+ 1,08	+ 3,75	— 4,55	— 6,12	— 4,72	— 1,40
4,7	1,08	73,4	6,2	+ 1,18	+ 3,90	— 4,50	— 5,68	— 4,96	— 0,72
4,1	0,94	74,0	4,1	+ 1,50	+ 5,0	— 3,20	— 5,24	— 5,04	+ 0,20
10,6	2,4	70,5	3,7	+ 2,13	+ 8,55	— 3,46	— 5,59	— 4,9	— 0,69
5,0	1,15	64,4		+ 1,30	+ 4,10				
3,0	0,69	72,0	6,4	+ 0,65	+ 2,50	— 4,80	— 5,57	— 4,90	— 0,67
3,6	0,82	71,48	8,5	+ 0,73	+ 2,95	— 4,75	— 5,48	— 4,88	— 0,60
8,8	2,0	75,0	3,3	+ 1,77	+ 7,10	— 2,50	— 4,71	— 5,09	+ 0,45
5,0	1,15	76,7	2,4	+ 1,30	+ 4,10	— 4,35	— 5,72	— 5,22	— 0,50
9,4	2,16	74,0	+ 1,5	+ 1,88	+ 7,50	— 3,06	— 5,56	— 5,13	— 0,43
5,0	1,15	78,0	3,5	+ 1,30	+ 4,00	— 4,21	— 5,33	— 5,31	+ 0,02
6,1	1,38	73,8	2,6	+ 1,46	+ 4,80	— 3,43	— 5,51	— 5,07	— 0,41
6,7	1,5	75,6	+ 0,7	+ 1,38	+ 5,50	— 2,50	— 4,68	— 5,21	+ 0,53
4,5	1,03	74,5	1,6	+ 0,95	+ 3,75	— 2,60	— 4,22	— 5,09	+ 0,87
4,5	1,03	73,5	4,6	+ 0,95	+ 3,75	— 4,00	— 4,75	— 5,02	+ 0,37
				+ 1,81	+ 6,90	+ 4,0			
11,8				+ 2,85	+ 9,50	— 4,80			+ 0,87 — 1,40
0,4				—	+ 0,33	— 1,74			+ 0,02 — 0,39
5,2				+ 1,29	+ 4,30	— 3,49			+ 0,35 — 0,74

Herkunft und äussere Beschaffenheit der Honige.

Nr.

1. In Waben erhalten von Obergärtner Sajfferth in Erlangen, bräunlich.
2. Vom Franziskanerkloster in Gössweinstein, Oberfranken; aus Frühjahrsblüthen, sattgelb, anfangs dickflüssig, später fest.
3. Aus Gössweinstein, von Frühjahrsblüthen gesammelt, hellgelb, später fest werdend.
4. Wie Nr. 3, zum Theil während der Lindenblüthe eingetragen, sehr hell, lange flüssig bleibend.
5. Rapshonig aus Schlutow, typischer Geruch, Lösung fluorescirt auch nach der Vergärung gelb; halbweich, fast schwefelgelb.
6. Kleehonig aus Semlow, von starkem Geruch, ziemlich weich, schwach gelblich.
7. Blüthenhonig vom Karolinenhof, krystallinisch, fest, fast weiss.
8. Kastanienhonig aus Onolzheim, Württemberg, halbweich, Coniferenhonig ganz ausgeschlossen, gelblich.
9. Melilotushonig, wie Nr. 8; halbfest, mit unverkennbarem Cumaringeruch, gelblich.
10. Blüthenhonig aus Veitlahm, Oberfranken, enthält, als Spätherbsthonig, viel Haidehonig; halbfest, bräunlichgelb; ist aus gedeckelten Waben geschleudert.
11. Lindenhonig aus dem Baranyer Comitat, Ungarn; schwach bräunlichgelb, halbfest, krümlich.
12. Blüthenhonig, wie Nr. 11; ist mit Rosenhonig bezeichnet, sattgelb, halbweich.
13. Akazienhonig, wie Nr. 11; bräunlichgelb, lange flüssig bleibend.

Nr.

14. Waldhonig aus Baiersbronn im Schwarzwald; braungelb, etwas zähe, ziemlich weich, scheint in der Wärme ausgelassen zu sein.
15. Blüthenhonig aus Erlangen, weingelb.
16. Honig wie Nr. 15; in gedeckelten Waben erhalten.
17. Seimhonig, aus der Nähe von Lüneburg; dickflüssig, braun, viel Haidehonig enthaltend, stark verunreinigt.
18. Haidehonig, wie Nr. 17; in Waben erhalten, bräunlich.
19. Buchweizenhonig, wie Nr. 17; in Waben erhalten, bräunlich.
20. Aus Ponte, mittleres Engadin, 1600 m, klar weingelb.
21. Aus dem Bergell, 1000 m, Frühjahr 1889, kalt ausgelassen, krümlich, weich, strohgelb, von Wiesenblumen gesammelt.
22. Aus dem Oberengadin, 1700 m, Juli 1889, von Wiesenblumen, halbfest, strohgelb.
23. Aus dem Unterengadin, 1300 m, Juli 1889. Von Esparsette, Thymian, Salbei und Wermuth gesammelt; fest, hellgelb, kalt ausgelassen.
24. Aus Ilanz, Rheinthal, 800 m, Juli 1889, von Weissklee gesammelt, bräunlichgelb, fest, kalt ausgelassen.
25. Aus dem Wynenthal, Aargau, halbweich.
26. Blüthenhonig aus Pegnitz, Oberfranken, fast weissgelb, fest.
27. Haidehonig aus der Nähe von Pegnitz, bräunlichgelb, halbfest.